

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DU TROISIÈME CYCLE
DE GÉNIE CHIMIQUE

PAR

André ROUX

Licencié ès Sciences

Techniques de mesure de l'énergie Wigner de l'oxyde de béryllium irradié aux neutrons

Soutenue le 1^{er} Février 1964 devant la Commission d'Examen

MM. Ch. EYRAUD Président

L. EYRAUD	}	Membres du Jury
L. SICARD		
M. RICHARD		
J. ELSTON		

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1964



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553420_0026

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DU TROISIÈME CYCLE
DE GÉNIE CHIMIQUE

PAR

André ROUX

Licencié ès Sciences

Techniques de mesure de l'énergie Wigner de l'oxyde de béryllium irradié aux neutrons

Soutenue le 1^{er} Février 1964 devant la Commission d'Examen

MM. Ch. EYRAUD Président

L. EYRAUD	}	Membres du Jury
L. SICARD		
M. RICHARD		
J. ELSTON		

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gaillon, 42

1964

UNIVERSITE DE LYON

FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri

Professeurs honaraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
DOUIN, Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD, BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie Industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique expérimentale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique Industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique

BOUTILLIER
 LAFOUCRIERE
 DREUX
 TEICHNER
 PAVANS de CECCATTY
 MERLIN
 DUFAY Maurice
 FRAISSE
 LUBET
 PHILBERT
 COHEN-ADAD
 DAVID Louis
 CHANEL
 MAURY

Minéralogie
 Physique nucléaire
 Chimie organique
 Chimie Industrielle
 Zoologie
 Chimie analytique
 Physique de l'Atmosphère
 Mathématiques
 Physiologie
 Physique nucléaire
 Chimie
 Géologie générale
 Psychophysiologie
 Méthodes mathématiques de la physique

Professeurs sans chaire

MM. GAUME
 DEPRAZ
 FERON
 LAFORGUE
 LEGAY
 UZAN
 GAUTHIER Jean
 CHENEVOY
 GINET
 ASCH
 MICHEL Pierre
 DUCET

Physique
 Physique nucléaire
 Mathématiques
 Physique
 Zoologie expérimentale S.P.C.N.
 Physique S.P.C.N.
 Chimie
 Géologie appliquée
 Zoologie
 Physique
 Minéralogie
 Biologie végétale

Maîtres de Conférences

Mle MAITROT
 Mme ERICSON
 GEVIN
 PONASSE
 d'INCAN
 MARTEL
 LEFEBVRE
 PERNET
 CHERY
 BERGEON
 Mle GAUTHERON
 MATHIEU
 ERBEIA
 DESCOTES
 PICARD

Physique
 Physique générale
 Géologie générale
 Mathématiques
 Physique
 Mécanique
 Mathématiques
 Mathématiques
 Physique
 Physique C.S.U.
 Chimie Biologique
 Mécanique des fluides
 Physique
 Chimie organique
 Mathématiques

LEMOIGNE	Botanique
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON Chimie

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

Conseiller administratif

M. BURNET

Ce travail a été effectué au Département de Physique de l'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES, dans le laboratoire de Monsieur le Professeur L. EYRAUD. Nous sommes heureux de pouvoir exprimer à celui-ci notre profonde gratitude pour l'intérêt constant qu'il a porté à nos recherches et pour le soutien qu'il nous a accordé à tout moment par ses conseils et ses suggestions.

Monsieur le Professeur Ch. EYRAUD a suivi depuis le début, le développement de cette thèse dans le cadre du Troisième cycle de Génie Chimique qu'il dirige, et nous fait l'honneur d'accepter d'en présider le Jury. Qu'il soit assuré de notre respectueuse reconnaissance.

Nous remercions de son aide amicale Monsieur M. RICHARD Maître de Conférences à l'I.N.S.A., dont la contribution à toutes les phases de ce travail nous a été extrêmement précieuse.

Nous assurons de notre gratitude Monsieur L. SICARD, Maître de Conférences à l'I.N.S.A., pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant d'être membre de notre Jury.

Nous n'oublions pas que c'est grâce à l'appui du Commissariat à l'Energie Atomique que nous avons pu réaliser ce travail ; nous remercions particulièrement Monsieur ELSTON, Chef de la Section d'Etude des réfractaires, pour l'extrême attention avec laquelle il a lu notre manuscrit, et les remarques qu'il a bien voulu nous faire à ce sujet. Nous lui sommes très reconnaissant également de l'honneur qu'il nous fait en prenant part à notre Jury.

Enfin, nous tenons à exprimer notre reconnaissance à tous nos camarades de laboratoire pour l'aide, tant morale que matérielle, qu'ils nous ont apportée.

TABLE DES MATIERES



<u>I ère PARTIE</u>	<u>Pages</u>
INTRODUCTION	1
I - ACTION DES RADIATIONS NUCLEAIRES SUR LES SOLIDES.....	2
II - ETUDES EXPERIMENTALES DES EFFETS DE L'IRRADIATION	8
III - CAS DE L'OXYDE DE BERYLLIUM FRITE.....	14
 <u>2 ème PARTIE</u>	
METHODES EXPERIMENTALES DE MESURE DE L'ENERGIE WIGNER	
DE BeO	22
I - METHODE D'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE DYNAMIQUE.....	28
II - METHODE DE MESURES CALORIMETRIQUES ISOTHERMES.....	31
(A - T - D - balistique)	
1 - Dispositif expérimental	32
2 - Etude générale du dispositif	35
3 - Résultats expérimentaux	47
III - METHODE DE MESURES CALORIMETRIQUES ISOTHERMES A COMPENSA-	
TION	51
1 - Compensation intérieure	52
2 - Compensation extérieure	
A - Circuit électrique équivalent - Résultats.....	54
B - Dispositif à mémoire - Résultats	62
 <u>3 ème PARTIE</u>	
INTERPRETATION DES RESULTATS	67
I - Echantillon irradié à froid ($T \leq 100^{\circ} C$).....	67
2 - Echantillons irradiés à Température voisine de $400^{\circ} C$	71
3 - Cinétique de la restitution d'énergie	73
<u>CONCLUSION GENERALE</u>	76
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	79

I N T R O D U C T I O N

Le présent travail a pour but la détermination expérimentale de l'énergie accumulée dans l'oxyde de Béryllium (Be O) sous l'effet de l'irradiation aux neutrons rapides (énergie WIGNER).

Nous rappelons dans la première partie les connaissances théoriques et expérimentales concernant les effets des radiations nucléaires sur les solides et en particulier sur BeO .

La deuxième partie est consacrée à l'exposé des différentes techniques que nous avons employées dans la recherche d'une mesure suffisamment précise de l'énergie WIGNER de Be O .

Enfin dans la troisième partie, nous essayons de lier les résultats nouveaux que nous avons obtenus aux effets déjà connus de l'irradiation sur les propriétés physiques ou mécaniques de l'oxyde de béryllium.

PREMIERE PARTIE

INTRODUCTION

On sait, depuis les recherches effectuées sur des piles atomiques au cours de la dernière guerre, en particulier par WIGNER (1) que les matériaux soumis à une irradiation prolongée au sein des réacteurs nucléaires sont sujets à des altérations de structure qui modifient leurs propriétés physiques (2) (3)

De nombreuses études, concernant plus particulièrement les matériaux entrant dans la constitution des piles, ont montré l'importance de ce phénomène. Les résultats obtenus par les différents pays intéressés ont été divulgués au cours de "Conférences internationales sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques" tenues à GENEVE en 1955 et 1958.

En plus de leur intérêt pratique immédiat, ces études présentent sur le plan théorique un intérêt considérable, par les nouvelles perspectives qu'elles ouvrent sur la physique de l'état solide (4).

I - ACTION DES RADIATIONS NUCLEAIRES SUR LES SOLIDES

Les défauts, créés par l'irradiation se présentent sous trois formes principales (2) :

1 - Défauts d'origine électronique

Des particules chargées, traversant un réseau cristallin provoquent l'expulsion d'électrons de leur orbites ou leur passage dans des états de plus haute énergie. En même temps, les particules incidentes subissent une perte d'énergie importante. Le "Pouvoir de ralentissement" de la substance traversée (perte d'énergie d'une particule par unité de longueur) est calculable dans certains cas d'après la théorie classique de BOHR par la formule :

$$\frac{dE}{dx} = \frac{4}{m} \frac{z^2 n}{v^2} e^4 B$$

qui n'est valable en principe que pour un gaz monoatomique, mais que l'on peut étendre à d'autres éléments.

v et z, vitesse et nombre de charges de la particule

e et m, charge et masse de l'électron

n nombre d'atomes par cm³

B nombre d'arrêts donné par la théorie quantique

Cette équation est applicable à des particules lourdes dont les vitesses sont supérieures à celles des électrons les plus rapides des atomes ionisés (couche K). Or à vitesse égale, l'énergie d'une particule de masse M est M/m fois celle d'un électron de masse m. Aussi l'effet d'ionisation est-il limité aux ions de très grande énergie, dans la première partie de leur trajectoire. Le ralentissement se fait ensuite essentiellement par excitations électroniques, et en fin de parcours, par chocs élastiques avec les atomes du réseau.

Les matériaux diffèrent notablement par leur sensibilité aux perturbations électroniques. Aux deux extrêmes se trouvent d'une part les substances organiques très sensibles à ces effets, d'autre part les métaux, qui leur sont virtuellement insensibles. Entre ces deux extrêmes se situent les solides inorganiques (2) qui par certains aspects (tels que les propriétés électriques des semi-conducteurs) peuvent être très sensibles à l'ionisation, mais qui en général conservent leur structure originelle et leurs propriétés. Dans la plupart des cas presque toute l'énergie dissipée se retrouve sous forme d'énergie de vibration du réseau.

2 - Défauts dûs aux transmutations et aux fissions

La capture d'une particule par un noyau atomique provoque la transformation de celui-ci en éléments chimiques différents, par transmutation ou par fission. Ces phénomènes sont souvent accompagnés d'une émission d'énergie considérable, capable d'engendrer de nombreuses perturbations dans le réseau cristallin : ionisation, excitation ou déplacement d'atomes.

Les transmutations se produisent plus ou moins facilement dans les substances selon la nature des éléments qui les composent, mais leur effet est toujours de laisser en dépôt dans le matériau des éléments hétérogènes qui augmentent la proportion primitive d'impuretés. Ceci peut avoir une influence importante sur certaines propriétés physiques (par exemple la conductivité thermique, la conductivité électrique, etc....)

3 - Défauts de déplacement

Les déplacements d'atomes constituent le processus fondamental de création des défauts de structure, connu sous le nom d'effet WIGNER. Une théorie de ce phénomène a été proposée par SEITZ (5). Lors de son passage dans un solide une particule exécute de nombreux chocs élastiques contre les atomes du réseau, créant des atomes de recul qui donnent naissance eux-même à des atomes de recul secondaires, et ainsi de suite. Chaque atome expulsé laisse derrière lui un site inoccupé de la dimension d'un volume atomique que l'on appelle lacune, et se place généralement entre les couches cristallines dans une position interstitielle (fig. 1). Au cours du choc, l'atome collidé, de masse M acquiert une partie E de l'énergie E_0 de la particule incidente de masse M_0 . Le calcul montre que dans le cas d'un choc élastique central l'énergie acquise par l'atome est :

$$E = \frac{4 M_0 M}{(M_0 + M)^2} E_0 = 2 \left(\frac{M_0 - M}{M_0 + M} \right)^2 E_0 \text{ (choc direct).}$$

Le choc direct est un cas limite, et en moyenne, l'énergie acquise est seulement $\frac{1}{2} E_0$.

Par exemple, lorsque la particule incidente est un neutron, la valeur de $\frac{1}{2}$ est 0,5 si l'atome collidé est de l'hydrogène, 0,032 s'il s'agit du cuivre.

Selon la nature de la particule qui traverse le réseau, une proportion plus ou moins grande de son énergie initiale est dissipée par des chocs élastiques.

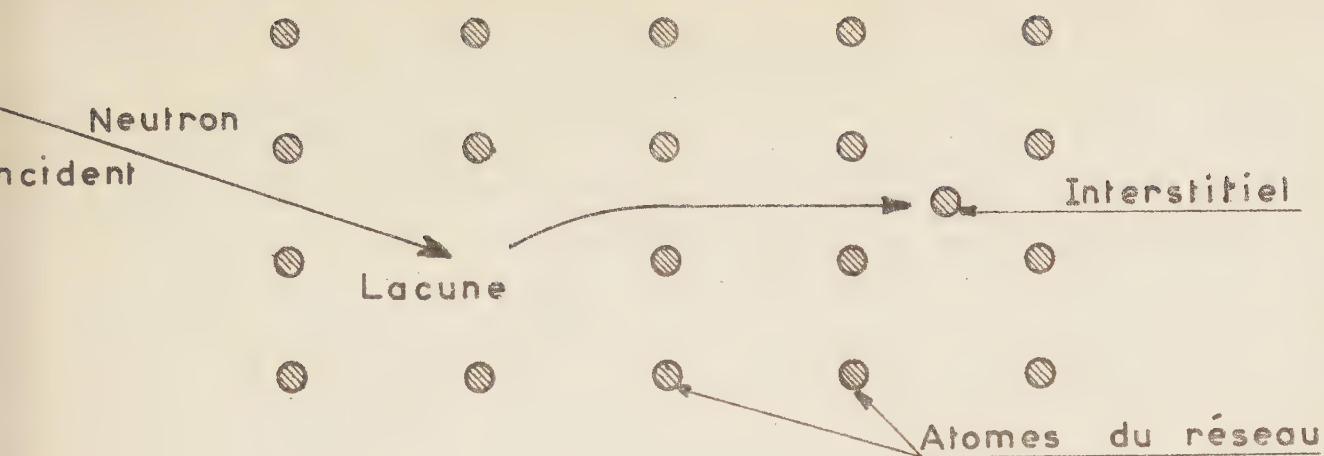


Fig.1 - Création d'une paire de défauts de déplacement

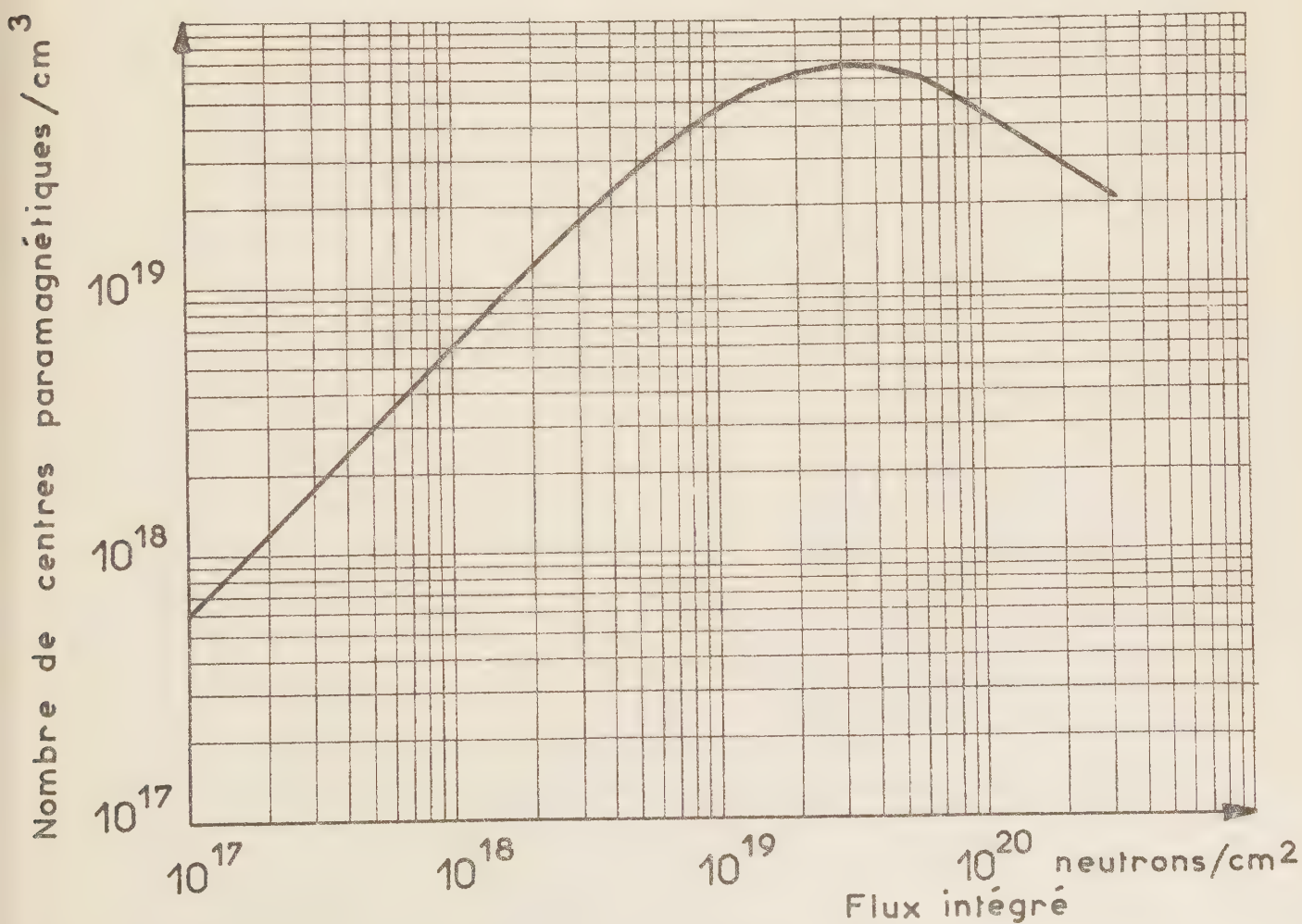


Fig. 2 - Nombre de défauts magnétiques dans le quartz en fonction de l'irradiation (d'après Stevens et collaborateurs)

Pour les neutrons rapides, ce processus constitue la cause essentielle de leur ralentissement jusqu'aux vitesses "thermiques". Pour les particules chargées, tant que leur vitesse est supérieure à celles de tous les électrons des atomes rencontrés, les chocs n'absorbent qu'une partie infime de l'énergie dissipée, le ralentissement étant alors principalement dû aux phénomènes d'ionisation et d'excitation. Lorsque leur vitesse diminue, la proportion d'énergie dissipée par collisions devient de plus en plus importante. La plus grande partie des déplacements d'atomes se produit en fin de parcours de la particule.

Pointe de Déplacements -

Pour expulser un atome de son site, un minimum d'énergie est nécessaire. Par un raisonnement simple (SEITZ) ou par des méthodes plus complexes dans des cas particuliers (6) (7) on trouve que la valeur approximative de l'énergie seuil E_d nécessaire pour le déplacement d'un atome est de l'ordre de 25 eV. L'énergie reçue par un atome au cours d'un choc élastique est généralement bien supérieure à cette valeur. L'atome collidé est donc transformé en un ion très rapide qui peut à son tour être la cause de nombreuses perturbations successives. En dépit de sa grande énergie, il ne parcourt en fait qu'une distance très courte à travers la substance, (10^{-6} à 10^{-4} cm pour un atome de recul, 20 microns pour un fragment de fission de 160 MeV). Il éprouve en effet de la part des atomes situés sur sa trajectoire de puissantes forces de ralentissement. Cependant, dans cette courte trajectoire il dépense toute l'énergie acquise ^{au} cours du choc, la majeure partie se transformant en chaleur, et expulse des dizaines d'autres atomes, formant de la sorte une "pointe de déplacement".

Au total, une particule incidente de grande énergie provoque un nombre important de paires de défauts (lacunes et interstitiels) directement ou par effets secondaires (9). On peut calculer approximativement ce nombre selon la nature de la particule, son énergie et la nature de la substance

irradiée. Par exemple le nombre de paires créées en moyenne dans le béryllium par un neutron de 2 M e V est de 450, tandis que pour une particule alphade 5 M e V il n'est que de 33 seulement (4). Les électrons peuvent eux aussi provoquer des déplacements d'atomes, mais leur faible masse ne leur permet pas d'être très efficaces, sauf si l'élément est léger comme Be. Quant aux rayons gamma, ils peuvent, par l'intermédiaire des électrons de grande énergie qu'ils engendrent sur leur passage (par effet photoélectrique, matérialisation et surtout effet Compton) créer des défauts de déplacement, mais en nombre très inférieur à celui des neutrons (8). Ces derniers apparaissent ainsi comme les agents les plus efficaces dans la formation des défauts de structure.

Migration des défauts -

Sous l'effet de l'agitation thermique, les défauts peuvent migrer. Les lacunes et les interstitiels diffèrent par les énergies d'activation nécessaires à leur diffusion. Des calculs théoriques faits dans le cas de métaux simples, comme le cuivre, montrent que, pour un interstitiel, les barrières de potentiel qui s'opposent à la migration sont de l'ordre de 0,1 e V, pour une lacune de l'ordre de 0,7 e V. La migration des interstitiels est donc plus facile que celle des lacunes, et peut se faire à plus basse température (vers 50° K pour des métaux comme le fer ou le cuivre). L'agitation thermique peut amener des interstitiels à disparaître par recombinaison avec une lacune, ou par migration à la surface ou aux joints de grains. Ils peuvent également former des associations entre eux (di-interstitiels, tri-interstitiels, etc.....) ou avec les impuretés du cristal. De même, à température plus élevée (vers 300° K dans le fer) les lacunes diffusent dans le cristal et peuvent disparaître ou former des défauts plus complexes : di-lacunes, tri-lacunes, lacune piégée par une impureté, etc. Le calcul montre par exemple que dans le cas du cuivre il faut 0,6 e V pour dissocier une di-lacune, alors qu'il suffit de 0,34 e V pour qu'elle puisse migrer (10).

Elle se comporte donc comme un défaut unique très mobile. L'association d'un grand nombre de lacunes peut conduire à une dislocation partielle du réseau (boucle de dislocation).

Guerison des matériaux irradiés -

Le phénomène de diffusion des défauts sous l'effet de l'agitation thermique entraîne progressivement un retour du matériau irradié vers une structure normale avec la disparition des défauts. Ainsi la plupart des propriétés physiques peuvent retrouver leur valeur originelle à la suite de traitements thermiques convenables. Cependant pour que la guérison complète de la substance soit réalisée, il faut que les défauts introduits par l'irradiation soient totalement éliminés, en particulier les éléments étrangers de transmutation et les rassemblements de défauts, ce qui n'est pas possible dans certains cas, sans une modification profonde de la substance.

Dans de nombreux corps, en particulier les métaux, les températures à partir desquelles peuvent se faire les migrations de défauts sont relativement basses. Si l'irradiation se fait à la température ordinaire, ou plus haut, une proportion importante des défauts va disparaître au cours même de l'opération. Les modifications observables sur l'objet irradié risquent alors d'être plus faible que celles qui auraient lieu aux températures très basses. Il est souvent nécessaire d'abaisser la température d'irradiation à quelques degrés absolus lorsqu'on désire éviter toute guérison partielle.

II - ETUDE EXPERIMENTALE DES EFFETS DE L'IRRADIATION -

Dans un réacteur nucléaire, les radiations émises comprennent des particules chargées, des photons gamma et des

neutrons, rapides ou **ralentis**. Les particules chargées sont rapidement freinées dans les substances traversées (parcours de quelques microns seulement), par l'ionisation, l'excitation des atomes et les chocs élastiques. Donc, en dehors du combustible même, les neutrons et les photons constituent pratiquement les seules radiations présentes. Les photons n'ayant généralement qu'un effet restreint, seuls les neutrons rapides, fraîchement créés par la fission, et ayant des énergies supérieures à 1 MeV ($1 \text{ MeV} = 10^6 \text{ eV}$, $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$) sont susceptibles d'être actifs ; les neutrons lents, dont la vitesse a été réduite par un modérateur, et n'ont qu'une énergie cinétique d'environ 0,05 eV, inférieure aux 25 eV nécessaires pour arracher un atome de son site.

Les neutrons rapides sont donc responsables, directement ou indirectement, de la plus grande partie des défauts créés dans les échantillons expérimentaux introduits dans les réacteurs d'étude (4). La section apparente qu'un noyau atomique présente à un neutron dépend de la vitesse de celui-ci. Elle est généralement de 10^8 à 10^9 fois plus petite que la surface présentée par l'atome entier (environ 10^{-15} cm^2). Même avec les flux neutroniques de l'ordre de 10^{12} à 10^{14} neutrons rapides par cm^2 et par seconde que l'on peut contrôler, peu de noyaux sont atteints, et il est nécessaire de faire durer les irradiations plusieurs semaines ou plusieurs mois pour obtenir des effets notables. Cependant, lorsque l'irradiation est prolongée assez longtemps, on constate souvent qu'après avoir commencé à croître, les effets obtenus cessent d'augmenter et peuvent même décroître (figure 2).

Il est la plupart du temps très difficile de trouver une relation entre les variations de propriétés physiques et la nature des défauts. La théorie et l'expérience permettent cependant dans quelques cas de discerner l'influence particulière de certains types de défauts.

Ainsi dans le cas des métaux à structure compacte, le calcul montre que l'influence des interstitiels sur les constantes élastiques est nettement plus forte que celle des lacunes (11) ; dans le cuivre, la dilatation du réseau cristallin serait due aussi surtout aux interstitiels (12). D'autre part depuis quelques années, une nouvelle méthode permet de déceler dans les matériaux magnétiques, la présence de défauts possédant une certaine anisotropie géométrique (interstitiels, di-interstitiels, dilacunes, etc..) par leurs interactions avec la direction de l'aimantation spontanée (4) (13) (14).

Malgré ces importants résultats, les connaissances à ce sujet sont encore peu étendues, et d'une manière générale, on ne peut connaître l'influence des défauts que globalement. On observe les modifications suivantes :

I - Variations de structure cristalline -

Les paramètres cristallins évoluent de façon sensible sous l'effet de l'irradiation aux neutrons rapides. Lorsque les variations relatives diffèrent beaucoup selon le paramètre considéré, il s'ensuit une distorsion du réseau qui peut entraîner des ruptures de liaisons, et une tendance à l'amorphisme (graphite). On cherche à expliquer cela par l'existence de directions préférentielles de diffusion des défauts.

2 - Variations des propriétés mécaniques

Dans les métaux, la dureté et la force de cisaillement sont accrues par l'irradiation (en particulier dans le cuivre (15)).

Dans le graphite, il y a augmentation de la dureté et de la résistance mécanique jusqu'à 10^{20} neutrons rapides par cm^2 , puis décroissance.

3 - Variation des propriétés électriques

La résistivité électrique augmente dans les métaux, dans le graphite, l'uranium et dans les semi-conducteurs.

Ces variations seraient dûes à parts sensiblement égales aux lacunes et aux interstitiels.

4 - Variations des propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques sont très sensibles à la présence de certains défauts (4). La figure 2 montre en exemple l'augmentation du nombre de centres paramagnétiques dans le quartz en fonction de l'irradiation (16).

5 - Variations de conductivité thermique

La conductivité thermique est un facteur important pour les matériaux des piles atomiques. On constate qu'elle diminue généralement dans de fortes proportions. (70 % dans le graphite ; 90 % dans le quartz) après des irradiations modérées.

6 - Augmentation de l'énergie interne - Energie WIGNER

Sous l'effet du bombardement neutronique, l'énergie interne des matériaux irradiés augmente. L'accumulation d'énergie consécutive à l'irradiation peut être attribuée à différents facteurs :

- Energie de formation et de position des défauts ponctuels.
La formation d'une lacune et d'un interstitiel exige une certaine énergie qui doit virtuellement être restituée lors de l'annihilation mutuelle des deux défauts.
- Energie élastique, due aux déformations locales du réseau provoquée par la présence d'interstitiels ou de lacunes, aux tensions intergranulaires créés par l'accroissement de volume des cristaux élémentaires ; à la présence de gaz occlus introduits par les transmutations, etc.
- Energie électrique dans certaines substances sensibles aux perturbations électroniques, etc.

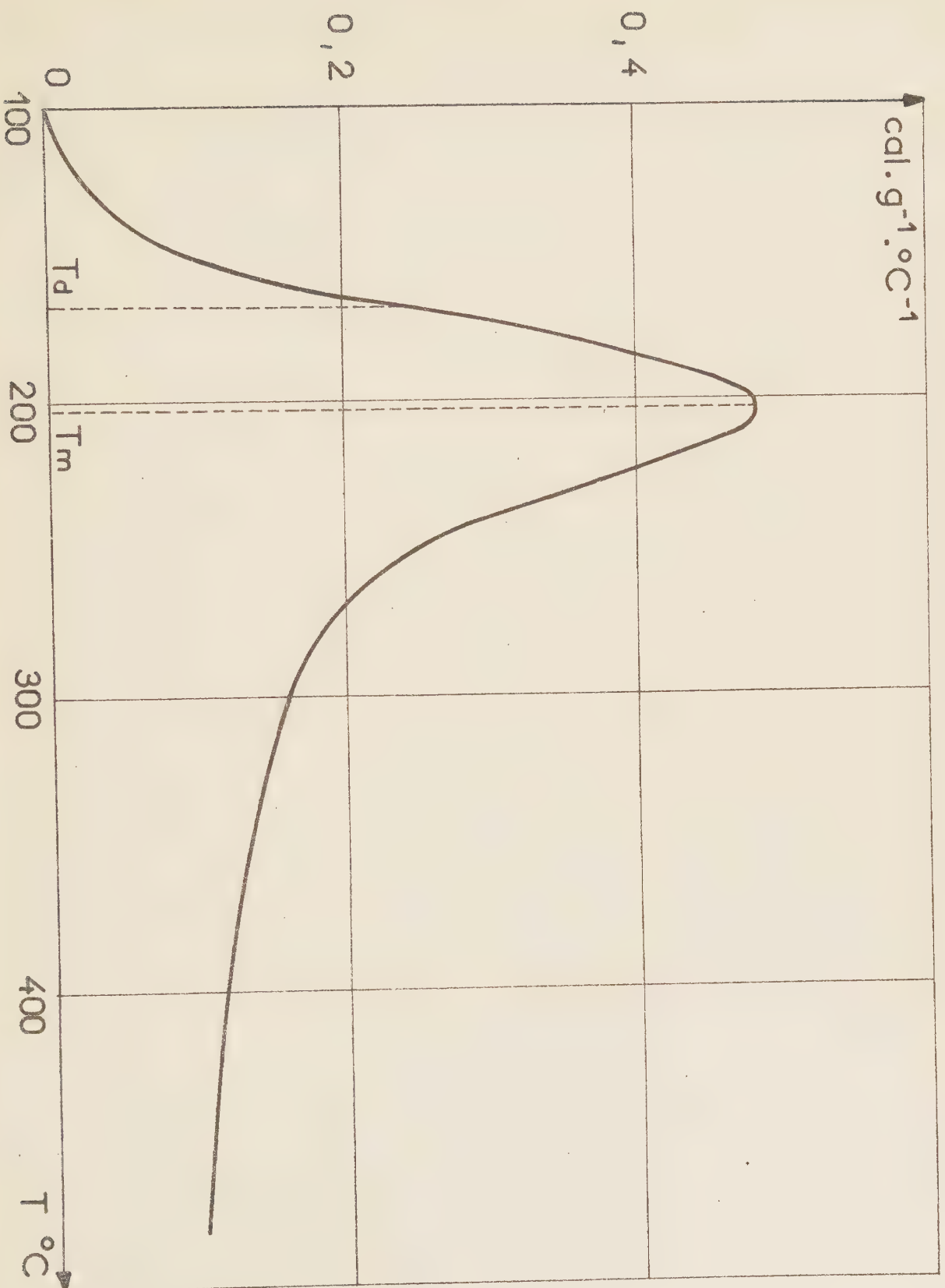
Ces différentes énergies sont accumulées sous forme potentielle et peuvent être libérées lors du retour du matériau à sa structure originelle.

Ce phénomène constitue un effet particulièrement important dans le cas du graphite. La chaleur obtenue par combustion d'un échantillon de graphite irradié est nettement supérieure à celle d'un échantillon normal (plus 350 cal/g pour une irradiation de $10^{21} \text{ n}_r \text{ cm}^{-2}$ à 50° C, plus 600 cal/g pour $4 \cdot 10^{21} \text{ n}_r \text{ cm}^{-2}$ à 50° C).

On a d'abord supposé que cette augmentation considérable d'énergie était due à la grande anisotropie de la structure cristalline du graphite, mais des études sur le diamant et le carbure de silicium ont montré que le graphite n'était pas un cas particulier (17) (18). En effet pour des irradiations égales, faites dans des conditions identiques ($1,1 \cdot 10^{20} \text{ n cm}^{-2}$ vers 30° C) l'accumulation totale d'énergie est environ deux fois plus grande dans le diamant que dans le graphite. Il semble donc que le phénomène soit général et puisse se manifester dans des structures cristallines très différentes.

Le mode de restitution de l'énergie WIGNER du graphite a fait l'objet de recherches qui ont permis de connaître la proportion d'énergie restituée à différentes températures. La figure 3 montre l'allure de la restitution d'énergie en fonction de la température de recuit (Méthode d'A.T.D.). Le "pic" d'énergie vers 200° C paraît s'expliquer par la formation exothermique, à cette température, de rassemblements de défauts sous la forme de plans graphitiques interstitiels qui se dissocieraient à plus haute température (19). A basse température, l'énergie restituée par l'échantillon vient diminuer l'énergie qu'il faut lui fournir pour élever sa température. La température T_D (Température de démarrage) marque le seuil à partir duquel la restitution d'énergie est suffisante pour que la température de l'échantillon augmente spontanément. En quelques minutes l'élévation de température peut atteindre deux cents degrés. Dans les réacteurs utilisant le graphite comme ralentisseur, cet

... de l'énergie emmagasinée dans le graphite en fonction



effet risque de prendre l'allure d'une réaction brutale pouvant mettre la pile en danger. (Accident de Calder-Hall).

III - CAS DE L'OXYDE DE BERYLLIUM FRITTE

Depuis 1955 différents auteurs ont attiré l'attention sur les possibilités d'application de l'oxyde de béryllium comme modérateur ou réflecteur dans les réacteurs nucléaires du type "haute température" (20) (21) (22). Des recherches très poussées ont été faites à ce sujet, destinées à connaître d'une part les effets de l'irradiation sur ce matériau, d'autre part l'influence des traitements thermiques sur la restauration des propriétés physiques modifiées par l'irradiation. Les résultats essentiels, que nous allons résumer, ont fait l'objet de différentes publications de MM. I. ELSTON, R. CAILLAT, et collaborateurs (21) (22) (23) (24), auxquelles nous nous sommes constamment référés.

L'oxyde de béryllium (Be O), appelé aussi glucine, cristallise dans le système hexagonal ($a = 2,6980 \pm 0,0002 \text{ \AA}$; $c = 4,3767 \pm 0,0010 \text{ \AA}$). Son réseau ne subit pas de transformation avant 2.050° C . On l'obtient généralement à partir de l'hydroxyde de béryllium $\text{Be}(\text{OH})_2$ qui est lui-même obtenu à partir du béryl ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$). Il est alors sous forme de poudre. Il est ensuite fritté et obtenu sous forme dense (densité 2,6 à 3).

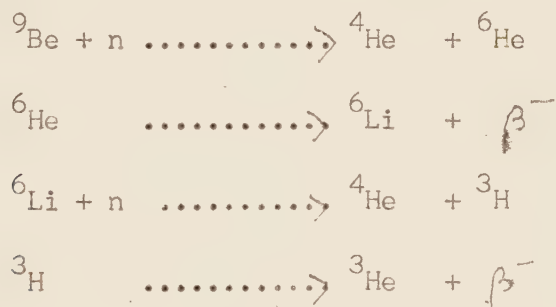
L'opération de frittage consiste à porter une poudre constituée de grains de petites dimensions, à une température élevée, où des ponts ou liaisons s'établissent entre les grains. On obtient des densités élevées en exerçant en même temps une pression importante sur la poudre (frittage sous charge). Les matériaux frittés conservent une porosité variable selon la densité. Les échantillons que nous avons étudiés étaient de deux types : frittés sous charge et frittés naturel à la chaux contenant une faible proportion de Ca O.

Des échantillons de Be O sont introduits dans les réacteurs d'étude où ils sont soumis à un flux riche en neutrons rapides d'énergie supérieure à 1 M e V

Dans le BeO, les neutrons rapides ($E > 1,85$ M e V) provoquent une réaction nucléaire du type (n, 2n) accompagnée d'une production d'hélium selon le schéma suivant :



De plus, les neutrons d'énergie supérieure à 2 M e V environ peuvent également entraîner la formation d'hélium et de tritium par suite des réactions suivantes :



La présence dans le réseau de ces atomes étrangers, et des défauts de déplacements résultant de l'effet WIGNER, a une influence importante sur les propriétés physiques de l'oxyde de béryllium fritté.

Deux facteurs jouent un rôle important dans l'évolution de Be O sous l'effet des neutrons rapides : la densité des échantillons et la température à laquelle ils sont maintenus pendant l'irradiation. D'une façon générale, les effets semblent d'autant plus grands que les échantillons sont plus denses, et plus importants lorsque la température d'irradiation est inférieure à 100° C que lorsque elle est supérieure à 350° C.

On peut observer des modifications sur :

1 - Les paramètres cristallins. Ils subissent un accroissement relatif de l'ordre de 10^{-3} ($\frac{\Delta c}{c} = 310^{-3}$, $\frac{\Delta a}{a} = 0,36 \cdot 10^{-3}$ pour $6 \cdot 10^{19} n_r \text{ cm}^{-2}$ $T_{ir} < 100^\circ \text{ C}$). Le paramètre c variant à peu près 10 fois plus que a , il s'ensuit une forte distorsion du réseau cristallin, et un élargissement de certaines raies $(h k l)_1 \neq 0$ aux rayons X. Selon MM ELSTON, LABBE NOUGUIER Melle SIMBOZEL (24) l'allongement préférentiel des cristallites dans la direction de l'axe sénnaire serait dû à la formation d'interstitiels puis d'ilôts de défauts ponctuels en forme de feuillets qui s'intercalent entre les plans de base de la structure hexagonale.

2 - La variation relative de longueur des éprouvettes irradiées

Elle est calculable théoriquement d'après les données cristallographiques précédentes. On trouve en fait des valeurs expérimentales un peu divergentes, ceci pouvant être attribué à une évolution différente de la porosité selon la densité des échantillons.

3 - La résistance à l'écrasement (R E Tableau I)

Elle diminue dans des proportions considérables après irradiation, par exemple de 20 tonnes cm^{-2} à $4,5 \text{ Tcm}^{-2}$ après un flux rapide total de $610^{19} n \text{ cm}^{-2}$ ($d = 3$). Un flux de l'ordre de $2 \cdot 10^{20}$ vers 100° C peut même réduire l'échantillon en poudre. La chute des propriétés mécaniques est due à la présence des gaz occlus et à la déformation anisotrope du réseau cristallin accompagnée de la formation de vides et de microfissures par suite de ruptures intergranulaires.

4 - La conductibilité thermique de B e O.

Elle est nettement supérieure à celle d'autres oxydes comme l'alumine ou la magnésie, et très sensible au bombardement neutronique. Un flux rapide intégré de $610^{19} n_r \text{ cm}^{-2}$ à 100° C

TABLEAU I

Flux $\times 10^{19}$ cm^{-2}	Température ° C	d g cm^{-3}	$\frac{\Delta}{a}$ $\times 10^{-3}$	$\frac{\Delta}{c}$ $\times 10^{-3}$	$\frac{\Delta}{RE}$ %
2,5	< 100	3	0,11	0,95	23,5
6,0	-	3	0,36	2,1	77,5
9,0	-	3	0,37	5,2	93,0
20,0	-	3	1,0	non mesur.	poudre
20,0	-	2,74	-	-	93,5
20,0	-	2,52	-	-	95
30,0	-	2,53	-	-	97
22,0	≈ 400	3	0,36	2,6	74

TABLEAU I : Influence de l'irradiation sur les propriétés de BeO

(J. ELSTON et C. LABBE) (23)

T° de Recuit	Durée en heures	a en Å° $\pm 0,0002$	c en Å° $\pm 0,0005$	
820	100	2,6 985	4,3 871	Aiguilles de
875	8	987	872	densité 2,67
1000	8	983	857	avant :
1100	8	981	811	a = 2,6981 Å°
1200	1/4	982	774	c = 4,3766 Å°
	1/2	981	771	Après $2,2 \cdot 10^{20}$
	8 1/2	982	769	$n_r \text{ cm}^{-2}$
				a = 2,6991
				c = 4,3883

TABLEAU II. Effet de l'irradiation ($T \sim 400^\circ\text{C}$) et des recuits sur les paramètres cristallins de BeO

Résumé d'après J. ELSTON, C. LABBE M. NOUGUIER, Mle SIMBOZEL

l'abaisse d'environ 80 % : 69 % d = 2,74
80 % d = 3

EFFET DES TRAITEMENTS THERMIQUES SUR L'OXYDE DE BERYLLIUM

IRRADIE

A la suite de traitements thermiques convenables, la réorganisation totale du réseau devrait entraîner un retour aux propriétés initiales de l'oxyde de béryllium. Cependant certains défauts tels les impuretés et gaz occlus, peuvent être pratiquement impossibles à éliminer. Les traitements thermiques qui seraient nécessaires pour cela auraient une influence sur la texture du matériau.

La restauration partielle d'une propriété est d'autant plus importante que la température de traitement est plus élevée. Aucune restauration, même partielle, d'une propriété ne se manifeste à des températures inférieures à 400° C. A des températures plus élevées le pourcentage de restauration augmente, rapidement au début du traitement, très lentement, ensuite. Vers 1000° C, même après 200 heures de recuit les propriétés n'ont pas toutes retrouvé leurs valeurs initiales.

D'autre part, il est plus facile de restaurer les propriétés d'un échantillon lorsqu'il a été faiblement irradié que lorsque l'irradiation a été plus poussée. Cela tient probablement à ce que le nombre de défauts ponctuels isolés (lacunes et interstitiels) est relativement plus grand dans le premier cas que dans le second où ces défauts ont pu se rassembler en groupements beaucoup plus stables.

On constate que :

I - Des recuits de 1 à 2 heures à des températures de 1200° à 1300° C permettent de retrouver les valeurs originales des paramètres cristallins. Le tableau II montre l'influence des durées et des températures de recuit sur des

TABLEAU I

Flux $\times 10^{19}$ nr cm^{-2}	Température $^{\circ}\text{C}$	d g cm^{-3}	$\frac{\Delta a}{a}$ $\times 10^{-3}$	$\frac{\Delta c}{c}$ $\times 10^{-3}$	$\frac{\Delta \text{RE}}{\text{RE}}$ %
2,5	< 100	3	0,11	0,95	23,5
6,0	-	3	0,36	2,1	77,5
9,0	-	3	0,37	5,2	93,0
20,0	-	3	1,0	non mesur.	poudre
20,0	-	2,74	-	-	93,5
20,0	-	2,52	-	-	95
30,0	-	2,53	-	-	97
22,0	$\approx$ 400	3	0,36	2,6	74

TABLEAU I : Influence de l'irradiation sur les propriétés de B e O
(J. ELSTON et C. LABBE) (23)

T° de Recuit	Durée en heures	a en A° $\pm 0,0002$	c en A° $\pm 0,0005$	
820	100	2,6 985	4,3 871	Aiguilles de
875	8	987	872	densité 2,67
1000	8	983	857	avant :
1100	8	981	811	a = 2,6981 A°
1200	1/4	982	774	c = 4,3766 A°
	1/2	981	771	Après $2,2 \cdot 10^{20}$
	8 1/2	982	769	$n_r \text{ cm}^{-2}$
				a = 2,6991
				$\alpha = 4,3883$

TABLEAU II. Effet de l'irradiation ($T \sim 400^{\circ}\text{C}$) et des recuits
sur les paramètres cristallins de B e O

Résumé d'après J. ELSTON, C. LABBE M. NOUGUIER, Mle SIMBOZEL

l'abaisse d'environ 80 % :	69 %	d = 2,74
	80 %	d = 3

EFFET DES TRAITEMENTS THERMIQUES SUR L'OXYDE DE BERYLLIUM

IRRADIE

A la suite de traitements thermiques convenables, la réorganisation totale du réseau devrait entraîner un retour aux propriétés initiales de l'oxyde de béryllium. Cependant certains défauts tels les impuretés et gaz occlus, peuvent être pratiquement impossibles à éliminer. Les traitements thermiques qui seraient nécessaires pour cela auraient une influence sur la texture du matériau.

La restauration partielle d'une propriété est d'autant plus importante que la température de traitement est plus élevée. Aucune restauration, même partielle, d'une propriété ne se manifeste à des températures inférieures à 400° C. A des températures plus élevées le pourcentage de restauration augmente, rapidement au début du traitement, très lentement, ensuite. Vers 1000° C, même après 200 heures de recuit les propriétés n'ont pas toutes retrouvé leurs valeurs initiales.

D'autre part, il est plus facile de restaurer les propriétés d'un échantillon lorsqu'il a été faiblement irradié que lorsque l'irradiation a été plus poussée. Cela tient probablement à ce que le nombre de défauts ponctuels isolés (lacunes et interstitiels) est relativement plus grand dans le premier cas que dans le second où ces défauts ont pu se rassembler en groupements beaucoup plus stables.

On constate que :

I - Des recuits de 1 à 2 heures à des températures de 1200° à 1300° C permettent de retrouver les valeurs originales des paramètres cristallins. Le tableau II montre l'influence des durées et des températures de recuit sur des

aiguilles d'oxyde de béryllium de densité 2,67, irradiées à 400° C par un flux de $2,2 \cdot 10^{20} \text{ n}_r \text{ cm}^{-2}$. On constate qu'après 1/4 d'heure à 1200° C le réseau cristallin est pratiquement restauré, alors qu'à 1100° C un recuit de 8 heures est insuffisant.

2 Des recuits de quelques heures vers 800 à 1000° C suffisent dans le cas de faibles irradiations pour redonner approximativement à la conductibilité thermique K ses valeurs primitives. Fig. 4.

3 - L'effet des traitements thermiques sur la variation de longueur des éprouvettes irradiées dépend en partie de la densité. On peut attribuer cela au fait que les recuits, indépendamment de leur action sur le nombre de défauts, provoquent selon la densité des échantillons, une amélioration du frittage (densité faible) ou au contraire une augmentation de la porosité ($d > 2,9$). Un recuit de 8 heures à 1000° C donne, pour des éprouvettes irradiées à température inférieure à 100° C ($6 \cdot 10^{19} \text{ n}_r \text{ cm}^{-2}$), des taux de restauration de 40 % lorsque la densité est 3, de 60 % lorsque la densité est 2,7.

4 - Pour des échantillons irradiés à une température inférieure à 100° C, la restauration de la résistance à l'écrasement n'est généralement pas complètement atteinte, même après des recuits de 24 heures à 1300° C.

Lorsque l'irradiation est faite au dessus de 350° C, les propriétés mécaniques de l'oxyde de béryllium sont moins affaiblies. Des recuits à 1200° C permettent en principe de les restaurer.

Des résultats que nous venons de résumer brièvement nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

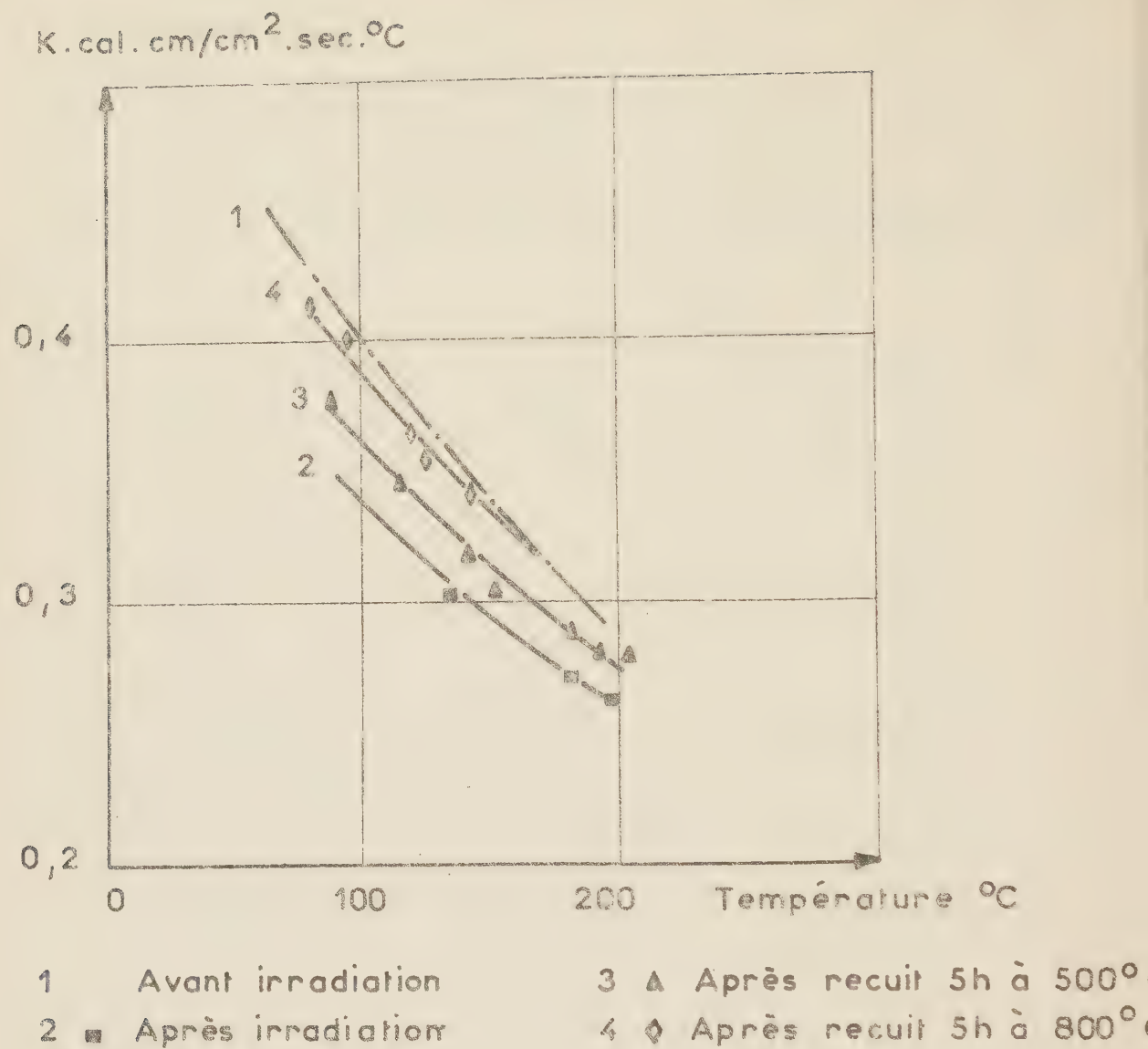


Fig. 4 — Conductivité thermique de BeO fritté, effets de l'irradiation et des recuits [22]

- a - Pour entraîner une restauration importante du matériau, les recuits doivent se faire à des températures de l'ordre de 1200 à 1300° C.

- b - On peut distinguer les effets relatifs à la structure cristalline et les effets concernant la macrostructure. L'accroissement des paramètres cristallins et la chute de la résistance mécanique sont des cas typiques de l'un et de l'autre de ces deux sortes d'effets.

Un traitement rapide, de l'ordre d'une heure environ, à 1200° C suffit pour annuler le premier.

Un traitement prolongé à 1300° C ne permet pas de supprimer le second dans la plupart des cas.

Enfin, l'existence de dilatations cristallines et de tensions intergranulaires permet de penser qu'une certaine énergie s'accumule dans l'oxyde de béryllium durant l'irradiation. Cette énergie a pu être mise en évidence dans un cas particulier : Pour des échantillons ayant reçu un flux total de $2,2 \cdot 10^{21}$ n cm² à 400° C, l'énergie WIGNER a été évaluée à $18 \text{ Cal/g} \pm 12 \text{ cal/g}$ (25) (26).

Pour préciser et compléter ce résultat d'autres mesures étaient nécessaires, ayant pour buts de déterminer l'énergie WIGNER d'échantillons de B e O irradiés à froid ($T < 100^\circ \text{C}$) et de connaître l'évolution de cette énergie en fonction du flux total de neutrons rapides reçus.

=====

DEUXIEME PARTIE

METHODES EXPERIMENTALES DE MESURE DE L'ENERGIE WIGNER DE

L'OXYDE DE BERYLLIUM

Choix d'un dispositif d'Analyse Thermique Différentielle

Bien que les résultats obtenus par les méthodes de mesure calorimétriques semblent parfois moins précis que ceux que l'on obtient par d'autres méthodes, dans un grand nombre de cas la mesure d'une énergie de transformation ne peut pas être faite autrement. Cela concerne en particulier l'énergie WIGNER, qui comprend différentes formes d'énergies susceptibles d'être mises en évidence par une élévation de température. Seule une méthode calorimétrique peut être appliquée à la mesure globale de ces différentes énergies, transformées de façon irréversible en énergie calorifique lors de la guérison de la substance.

Dans le cas de l'oxyde de béryllium, les études résumées plus haut montrent que la restauration des propriétés physiques modifiées par l'irradiation est encore très faible à 500° C. Elle ne prend une certaine ampleur que pour des températures de recuit de l'ordre de 1000° C, et généralement, ne devient complète que vers 1200° C ou plus. Nous avons donc choisi, pour la mesure de l'énergie WIGNER de B e O un dispositif d'analyse thermique différentielle (A.T.D.) dont

les qualités (27) semblaient le mieux s'adapter aux conditions exigées, c'est-à-dire :

I - Une grande sécurité de fonctionnement

La guérison étant un phénomène irréversible, tout échantillon sur lequel est effectué un essai est rendu en effet inutilisable pour les expériences ultérieures.

2 - Une sensibilité élevée -

La guérison, s'effectuant très lentement aux températures moyennes, risque de ne donner naissance qu'à un flux énergétique très faible et difficile à mesurer.

3 - Un domaine d'utilisation pouvant aller jusqu'à plus de 1200° C

afin que l'énergie emmagasinée soit libérée aussi complètement que possible.

Ce dispositif (27), dont le principe dérive de l'appareil de Tian - Calvet (28) (29) (30), est conçu pour avoir une excellente tenue à haute température. Il comprend la pile thermoélectrique différentielle, les cellules laboratoires, le bloc calorimétrique.

A - La pile thermoélectrique différentielle (détecteur)

Elle est composée d'une série de 64 couples thermoélectriques en platine rhodié (10 % de rhodium) montée en deux enroulements alternés sur une barrette d'alumine parallélépipédique rainurée (figure 5), et fixés de telle sorte que les soudures soient disposées sur les arêtes du parallélépipède . Ce montage a l'avantage de maintenir fermement les fils des thermocouples, de diamètre 0,3 mm, sur la barrette, ce qui facilite les manipulations.

Avec ces couples thermoélectriques la force électromotrice différentielle correspondant à une différence de température Θ donnée entre les deux bords de la barrette, dépend de la température moyenne de l'ensemble. Elle est à peu près constante entre 900 et 1400° C. Dans ce domaine, la réponse du détecteur thermoélectrique est donc linéaire, même pour les grandes valeurs de Θ (100° C ou plus). En dessous de 900° C une relation linéaire n'est valable que lorsque Θ reste relativement faible (jusqu'à une dizaine de degrés). Il est à remarquer que de tels gradients de température sont rarement atteints.

B - Les cellules laboratoires

Ce sont des tubes ouverts en alumine frittée Dugussit Al 23, dont on maintient la surface extérieure en contact avec les soudures de la pile thermoélectrique de détection. Deux montages peuvent être envisagés.

a - Le montage à deux cellules (fig. 6)

Le détecteur est placé entre deux cellules dont il mesure les différences de température. Cet assemblage est symétrique par rapport au détecteur, ce qui fait que lorsqu'on élève la température moyenne de l'ensemble, le gradient de température susceptible d'apparaître entre les deux bords de la barrette ne peut être que faible (ou nul si la symétrie est parfaite) et le zéro reste stable. Cette qualité s'est révélée très précieuse à l'usage, ce qui nous a poussé à adopter ce système dans la presque totalité de nos essais.

b - Le système à une cellule (fig. 7).

Deux piles thermoélectriques identiques placées de part et d'autre de la cellule laboratoire, détectent la différence de température entre celle-ci et une enceinte cylindrique dont la température sert de référence.

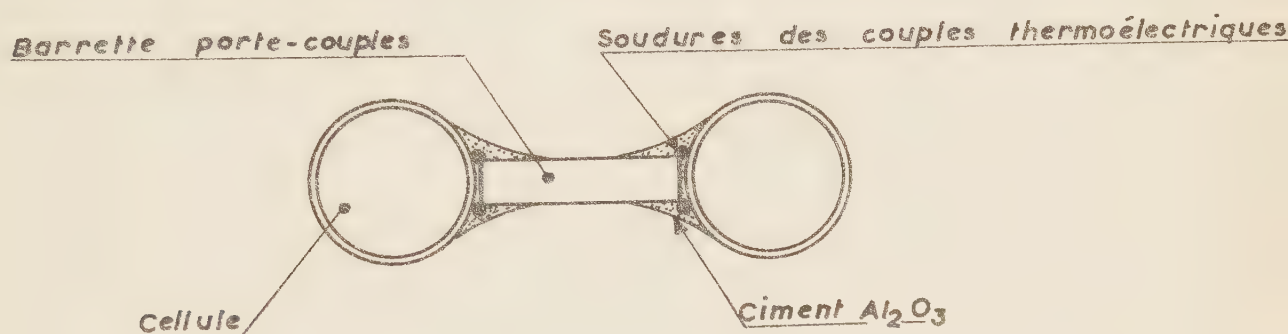
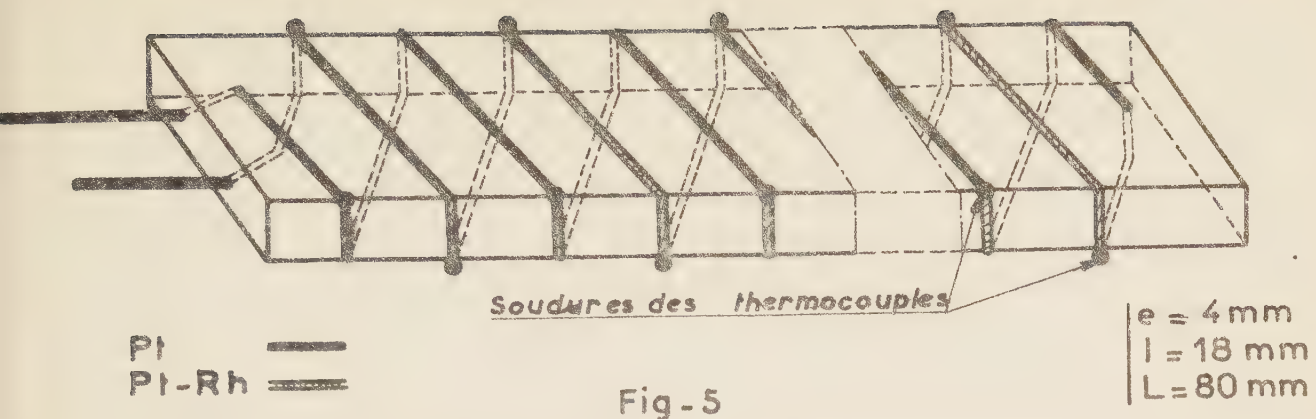


Fig. 6 - Système calorimétrique à 2 cellules

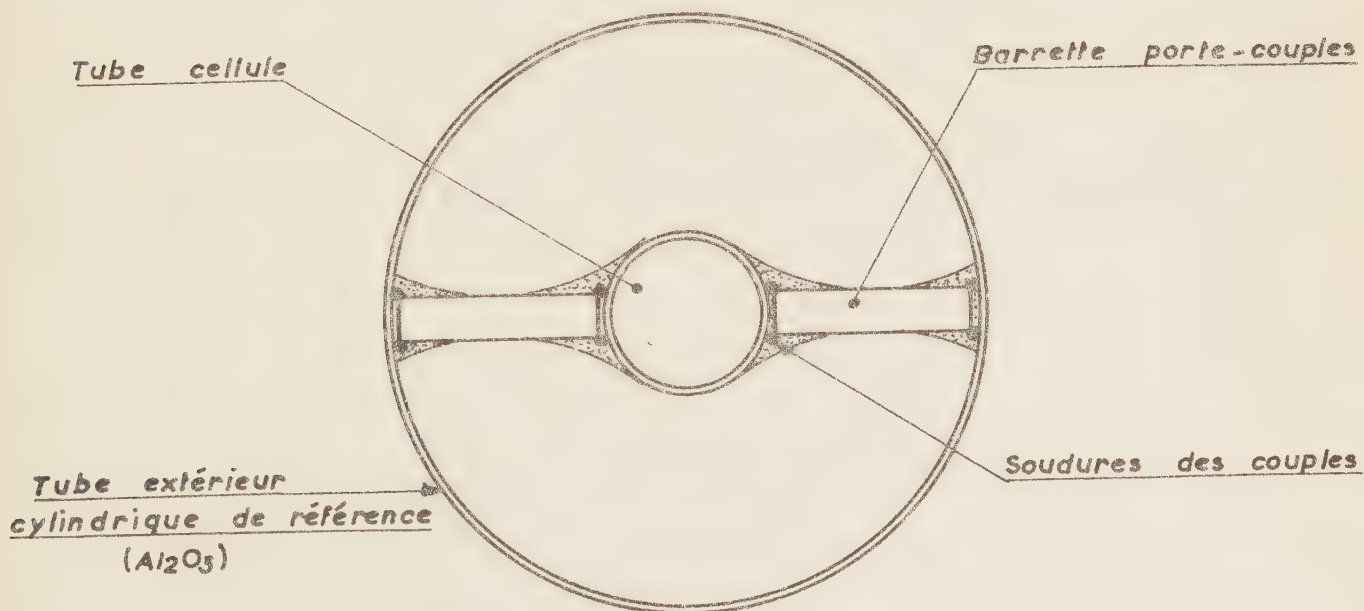


Fig. 7 - Système calorimétrique à 1 cellule

Il y a dans ce montage symétrie par rapport à la cellule laboratoire : même si la source d'énergie placée dans celle-ci (un échantillon irradié par exemple) n'est pas rigoureusement centrée, le flux thermique total reçu par l'ensemble des thermocouples est bien intégré et n'est pas susceptible de varier sensiblement avec la position de l'objet. Il y a également plus de thermocouples que dans le montage à deux cellules, et par conséquent la sensibilité est plus grande. Mais il existe en permanence un gradient de température important entre la cellule et l'enceinte, ce qui peut entraîner des dérives lentes du zéro. Ce système peut donc être utilisé dans une étude à température constante (méthode balistique) mais son emploi est à proscrire dans une méthode dynamique (en montée de température).

Dans chacun de ces montages, les éléments sont rendus solidaires les uns des autres au moyen d'un ciment alumineux (Dégussa B.U.-50 030) extrêmement résistant après quelques heures de cuisson à 1200° C. Ce traitement donne à l'ensemble une grande rigidité, et assure des contacts thermiques invariables entre thermocouples et cellules.

C - Le bloc calorimétrique

C'est une enceinte qui a pour but d'amortir les perturbations susceptibles de créer des variations aléatoires de la f. e. m. du détecteur et d'homogénéiser la température de l'ensemble. Il doit être en principe en matériau bon conducteur de la chaleur. En fait, l'emploi des températures élevées exige des matériaux réfractaires, dont la conductibilité thermique est généralement assez médiocre. Jusqu'à 900° C, on peut utiliser le nickral (acier réfractaire à 18 % nickel, 23 % chrome) (27).

Aux températures plus hautes les oxydes réfractaires s'imposent. Avec l'élément à deux cellules, nous avons utilisé des blocs calorimétriques en alumine frittée et en oxyde de béryllium fritté, conçus selon le schéma de la figure 8. Les cellules

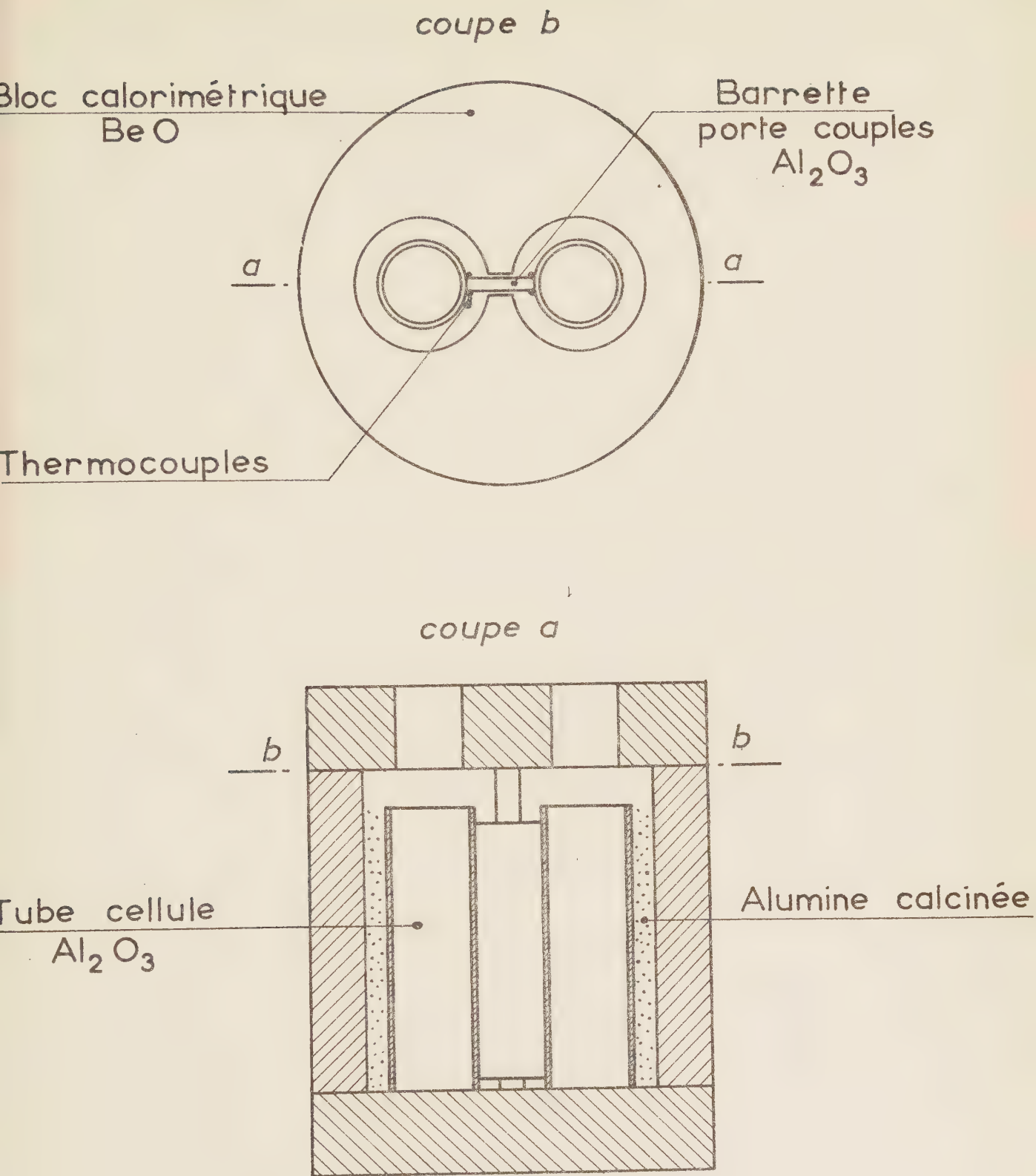


Fig.8 - CALORIMETRE

sont presque entièrement enveloppées par une surface isotherme qui agit comme écran thermique et limite les échanges de chaleur entre elles. Pour éviter les courants de convection, de la poudre d'alumine calcinée peut être placée entre les cellules et le bloc enceinte.

Avec le système à une cellule, le bloc est un simple cylindre épais de magnésie frittée dans lequel s'introduit l'ensemble représenté figure 7. Son rôle est d'augmenter la masse de l'enceinte pour absorber les fluctuations thermiques.

Le calorimètre ainsi constitué est placé dans un four à chauffage électrique dont l'élément chauffant est un cylindre vertical (figure 9.) entouré de plusieurs épaisseurs de briques réfractaires. Un tuyau réfractaire concentrique entoure le bloc calorimétrique et forme un écran supplémentaire. La température est mesurée au moyen de thermocouples placés soit dans le bloc, soit dans l'une des cellules.

Nous avons essayé tout d'abord la méthode d'analyse thermique différentielle dynamique dont l'emploi avait donné par ailleurs des résultats très satisfaisants (27).

I - METHODE D'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE DYNAMIQUE

Le principe de la méthode d'A. T. D. dynamique consiste à placer dans l'une des cellules laboratoires du calorimètre l'échantillon à étudier, dans l'autre cellule un échantillon témoin de même capacité calorifique, destiné à équilibrer les échanges thermiques. On fait alors subir à l'ensemble une montée linéaire en température (de l'ordre de 60° C à l'heure) en enregistrant en fonction du temps la force électromotrice différentielle du détecteur, au moyen d'un galvanomètre enregistreur.

On refait ensuite la même expérience avec un échantillon témoin à la place de l'échantillon étudié, ou, ce qui

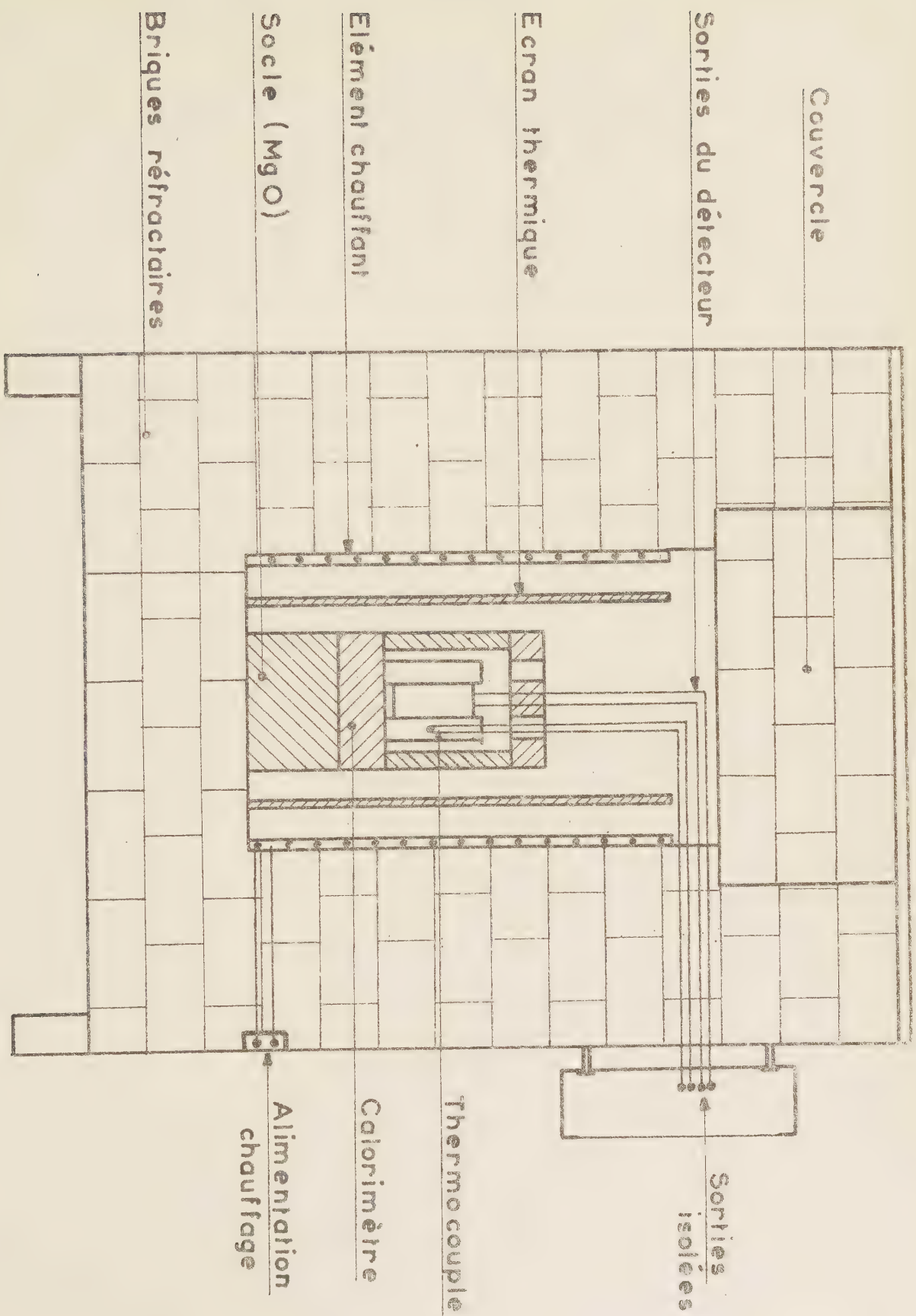


Fig. 9 – FOUR

est mieux, avec ce dernier lorsque le phénomène observé est irréversible comme c'est le cas pour la guérison d'un matériau irradié. La différence entre les deux courbes ainsi obtenues (thermogrammes) donne une mesure de l'énergie dégagée ou absorbée à chaque instant par l'échantillon, compte tenu de l'étalonnage.

Dans les essais effectués suivant cette méthode, un dispositif électronique de programmation assurait une montée en température linéaire en fonction du temps et identique dans chaque cas, ce qui rendait les expériences entièrement reproductibles. La sensibilité de l'appareillage, variable avec la température, atteignait $2 \cdot 10^{-4}$ calorie/sec par mm d'élongation vers 900°C (27). Malgré cette sensibilité élevée, et des expériences répétées avec différents blocs calorimétriques, (acier réfractaire, Al_2O_3 , B e O), aucun phénomène exothermique n'a pu être mis en évidence. Jusqu'à 900°C , l'enregistrement, très stable (bloc en acier réfractaire) permet de supposer qu'aucune énergie ne s'est encore dégagée. Au dessus de cette température (blocs en Al_2O_3 et B e O) aucun phénomène thermique supérieur à l'amplitude des fluctuations n'est apparu.

L'emploi de cette méthode ne conduisait donc à aucun résultat numérique, mais permettait dans une certaine mesure de préciser le problème, en prouvant d'une part que l'on avait affaire à un phénomène d'ampleur restreinte, d'autre part que jusqu'à 900° au moins son évolution est très lente conformément aux données établies précédemment.

Toute solution devait donc consister à porter rapidement les échantillons étudiés à une température supérieure à 900°C de telle façon que l'énergie susceptible d'être libérée à cette température se dégage en une durée assez brève et donne lieu ainsi à des échanges thermiques importants pendant cette durée. La température choisie doit être la plus élevée possible pour que l'énergie de guérison soit libérée au maximum et d'une manière rapide.

La technique de mesures mise au point dans ce but relève de la méthode d'analyse thermique différentielle balistique.

II - METHODES DE MESURES CALORIMETRIQUES ISOTHERMES

(Analyse thermique différentielle balistique)

PRINCIPE : (31) (32)

Suivant cette méthode, la température du four reste fixe. Une énergie dégagée ou absorbée dans la cellule laboratoire en un intervalle de temps assez court (impulsion thermique) crée dans le calorimètre une perturbation d'autant plus importante que l'énergie mise en jeu est plus grande. Le retour à l'équilibre est lent et peut durer beaucoup plus longtemps que le phénomène qui a créé la perturbation.

Dans l'étude présente, la température T_F du four est choisie voisine de 1200°C , température à laquelle la restauration des propriétés physiques de B e O est pratiquement réalisée. L'impulsion thermique est produite par l'introduction dans la cellule laboratoire de l'échantillon pris à une température initiale basse T_0 (qui peut être la température ambiante). L'intégrale de la force électromotrice différentielle qui en résulte (représentée par l'aire du thermogramme enregistré), est fonction de l'énergie totale dissipée dans la cellule. Cette énergie provient de deux effets simultanés.:

a - Un phénomène endothermique: L'absorption par l'échantillon de l'énergie E_0 qui lui est nécessaire pour passer de la température T_0 à la température T_F .

b - Un phénomène exothermique et irréversible : le dégagement de l'énergie WIGNER E emmagasinée par le matériau au cours de l'irradiation.

Lorsqu'on répète l'expérience dans des conditions rigoureusement identiques avec le même échantillon après guérison, seule l'énergie E_0 se manifeste. La différence avec le thermogramme précédent fournit donc une détermination de E , détermination dans laquelle figurent tous les termes entrant dans la différence d'enthalpie et notamment la contribution due à la variation de chaleur spécifique de l'échantillon.

1 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

On a vu que le système calorimétrique à une seule cellule paraissait le mieux adapté à la méthode balistique, dans laquelle la position de l'échantillon, introduit rapidement dans la cellule, présente une certaine indétermination. Nous l'avons donc employé lors de quelques unes des premières expériences. Cependant les dérives importantes du zéro inhérentes au montage nous ont paru excessives et nous ont poussé à revenir au système à deux cellules que nous avons pu utiliser constamment par la suite, après l'avoir perfectionné.

La figure 10 représente le montage expérimental réalisé avec le calorimètre à deux cellules. Un tube en alumine fritté (longueur 70 cm, diamètre intérieur 8 mm) est placé dans chaque cellule. L'échantillon suspendu à un fil de platine, est descendu dans le calorimètre par l'un de ces tubes. Avant la descente, il est placé dans une enceinte isotherme, constituée par un bloc de laiton dont la température T_0 (environ 50° C) est maintenue constante par circulation d'huile dans un serpentin de cuivre spiralé autour du bloc et relié à un thermostat. Un guide de laiton, en forme d'entonnoir facilite la pénétration de l'échantillon dans le tube de descente.

Reproductibilité des expériences

Pour que les mesures soient possibles, il est évidemment indispensable que tout thermogramme obtenu dans des

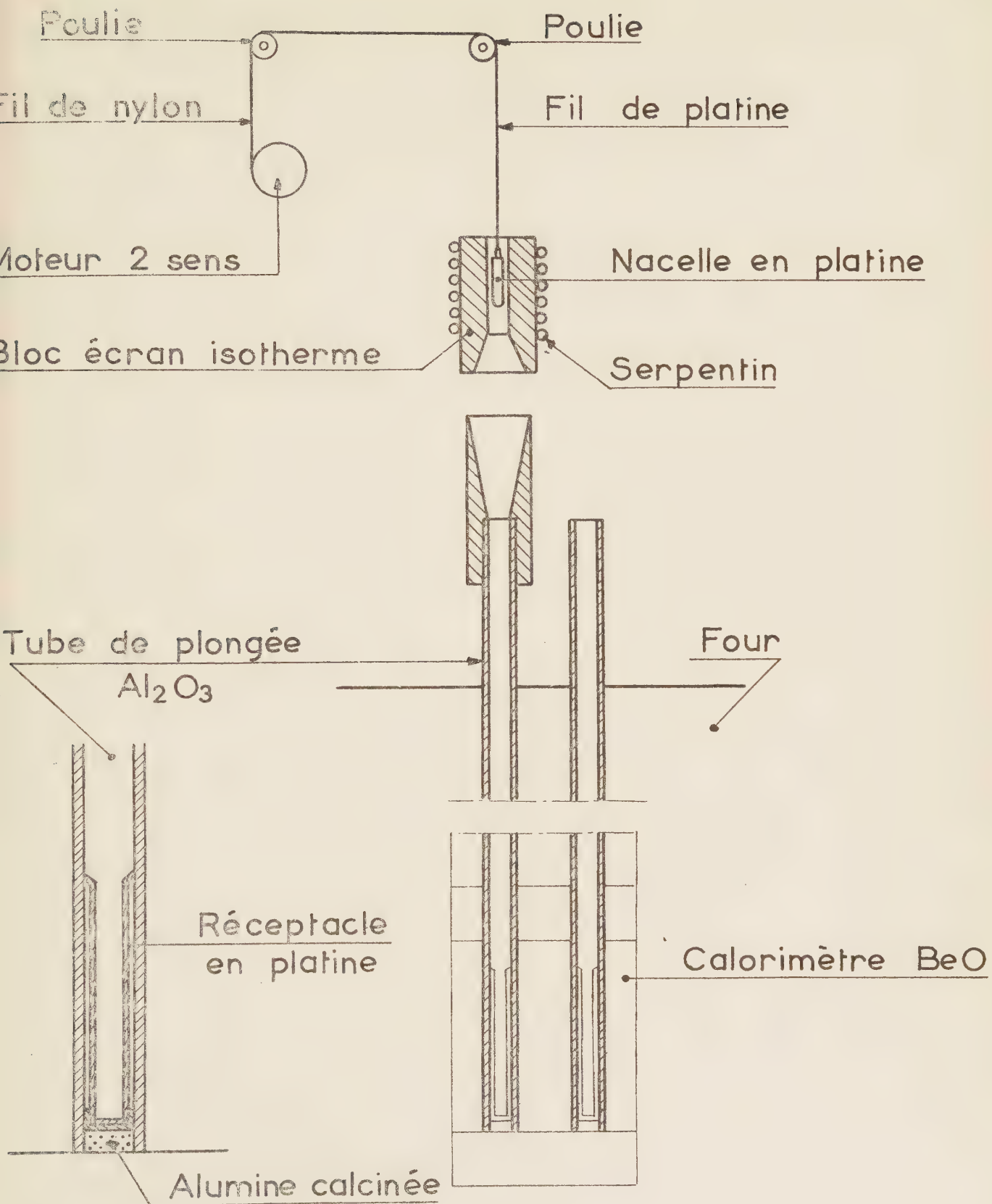


Fig.10

conditions bien définies avec un échantillon non actif soit reproductible. Cela implique que des plongées successives d'un tel échantillon donnent lieu à des échanges thermiques identiques dans la cellule laboratoire.

De nombreux essais, portant sur différents montages, nous ont été nécessaires pour obtenir des résultats très satisfaisants, par la méthode suivante (figure 10). L'échantillon de forme cylindrique (diamètre 4 mm longueur 20 mm) est placé dans une nacelle en platine de diamètre intérieur 4 mm.

Au fond du tube de descente en alumine est disposé un réceptacle cylindrique (de diamètre intérieur 7 mm), en platine également, qui n'est en contact avec le tube d'alumine qu'à ses deux extrémités et dans lequel tombe la nacelle. Cet écran thermique régularise la répartition des températures dans la cellule laboratoire et favorise la reproductibilité des expériences.

Mécanisme automatique de plongée des échantillons

Lors de la descente, l'échantillon échange de l'énergie avec le tube soit par convection soit par rayonnement. Pour que l'échauffement du matériau soit identique à chaque plongée il est nécessaire que la descente s'effectue toujours de la même façon. Pour cela un mécanisme automatique de plongée permettant une descente très régulière en quelques secondes a été installé. Le schéma de principe est représenté sur la figure 11.

Un contacteur à deux positions permet de mettre en série avec la bobine d'un relais une cellule photorésistante ORP 60, et, simultanément de connecter au réseau 220 volts, par l'intermédiaire des contacts du relais, un des éléments d'un moteur à double sens. Lorsque cette cellule est éclairée, le relais se ferme. Le moteur tourne alors dans un sens tel qu'un corps opaque lié à son mouvement soit amené à passer devant la cellule, ce qui a pour effet de couper le contact. En même temps

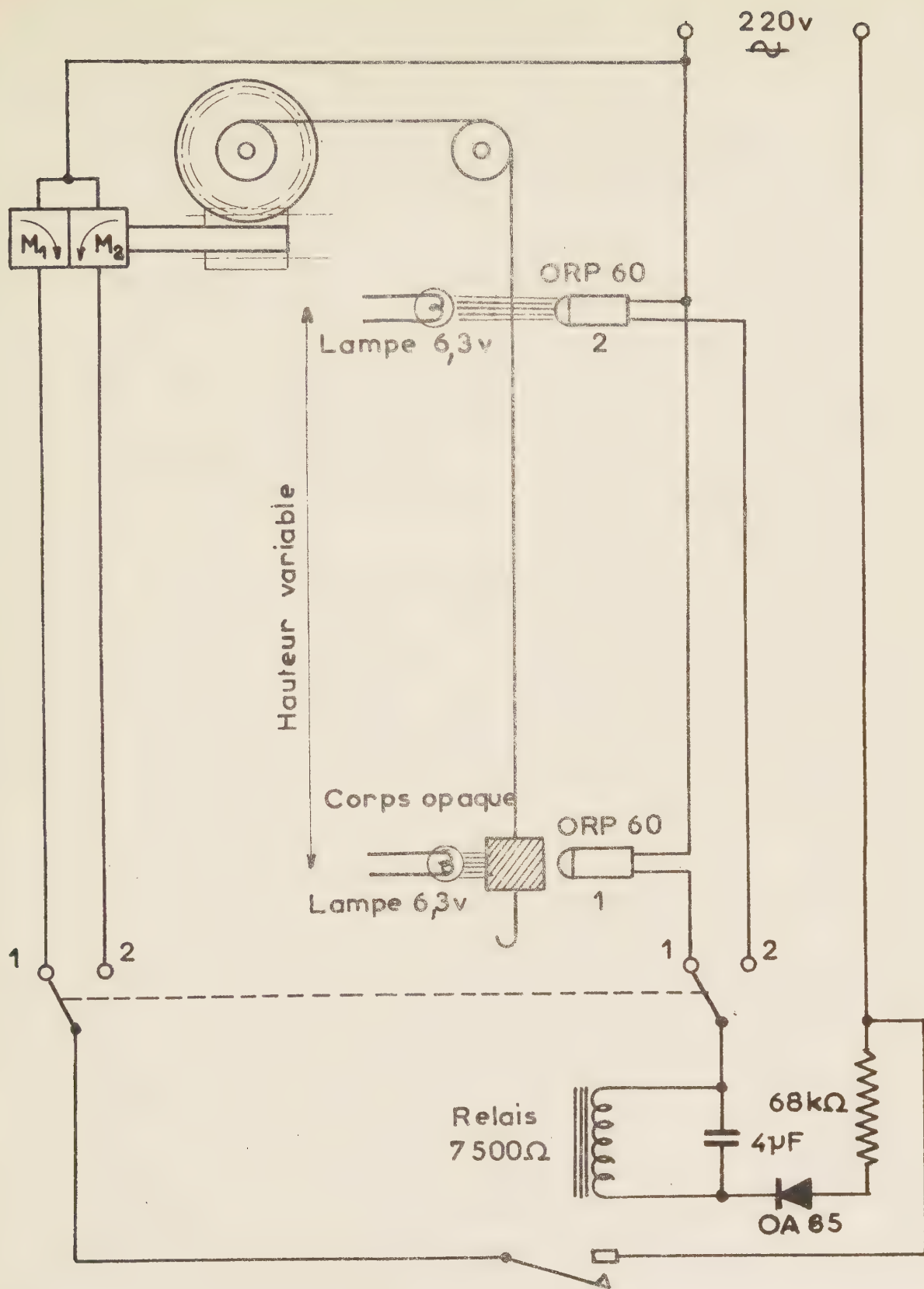


Fig.-11
Dispositif automatique de plongée

la nacelle contenant l'échantillon, entraînée par le même mouvement, est descendue dans le calorimètre. A la fin de l'expérience, on met en circuit une autre cellule photorésistante, ainsi que l'élément moteur de sens contraire au précédent, par l'inversion du contacteur. La nacelle remonte jusqu'à ce que le corps opaque occulte la 2ème cellule.

Les positions de fin de course de la nacelle peuvent être réglées en déplaçant les cellules photorésistantes. Ce réglage étant fait une fois pour toutes, les interventions du manipulateur sont réduites à la mise en route.

2 - ETUDE GENERALE DU DISPOSITIF

Afin de connaître toute la portée des expériences sur l'énergie WIGNER que nous pourrions réaliser avec ce dispositif, nous avons fait une étude systématique de la méthode employée en nous référant dans la mesure du possible à des données expérimentales.

A - Etude de l'évolution de la température de l'échantillon durant l'expérience.

Il est intéressant de connaître la température de l'échantillon et ses échanges thermiques avec le calorimètre à un instant quelconque de l'expérience. Cependant, il est pratiquement impossible de mesurer directement (avec un pyromètre optique par exemple) la température moyenne d'un objet situé au fond d'un tube étroit. Par contre, on peut connaître, par une méthode expérimentale, la quantité de chaleur absorbée par un échantillon témoin. Pour cela, on enregistre les thermogrammes successifs obtenus en plongeant l'échantillon dans le calorimètre pendant des durées variables (15 secondes, 30 secondes, 1 minute, etc...) L'aire d'un thermogramme étant proportionnelle (ainsi que le montre l'étalonnage) à l'énergie absorbée pendant la durée corres-

pondante par le corps d'épreuve, on peut tracer la courbe (1) donnant l'énergie totale échangée après un temps donné (figure 12).

D'autre part, la chaleur spécifique de B e O est connue (à 4 % près) dans la gamme de températures considérées (300° à 1500° K) (33). Elle est donnée pour une mole de B e O par la formule

$$C_p = a + b T + c T^{-2} \quad \text{avec :}$$

$$a = 8,45 \quad b = 410^{-5} \quad c = 3,17 \cdot 10^5, \quad T = \text{température absolue.}$$

Par intégration on obtient la quantité de chaleur absorbée par B e O entre deux températures.

$$Q = \int_{T_0}^T C_p dT = \left[aT + \frac{b}{2} T^2 - \frac{c}{T} \right]_{T_0}^T$$

$$Q = (T - T_0) \left[a + \frac{b}{2} (T + T_0) + \frac{c}{T_0 T} \right] = f(T)$$

Pour passer de la température $T_0 = 325^\circ \text{ K}$ (52° C), à la température du calorimètre $T_2 = 1470^\circ \text{ K}$ (1197° C), l'échantillon absorbe la quantité de chaleur $Q_2 = f(T_2)$. On peut tracer point par point la courbe théorique (2) figure 12, donnant le rapport $Q/Q_2 = f(T)/Q_2$ en fonction de la température. Ce rapport va de la valeur 0 pour $T = T_0 = 325^\circ \text{ K}$ à la valeur 1 pour $T = T_2 = 1470^\circ \text{ K}$.

On connaît donc d'une part le temps mis par l'échantillon pour absorber l'énergie relative Q/Q_2 (courbe expérimentale 12.1), et d'autre part les variations du rapport Q/Q_2 en fonction de la température (courbe 12.2).

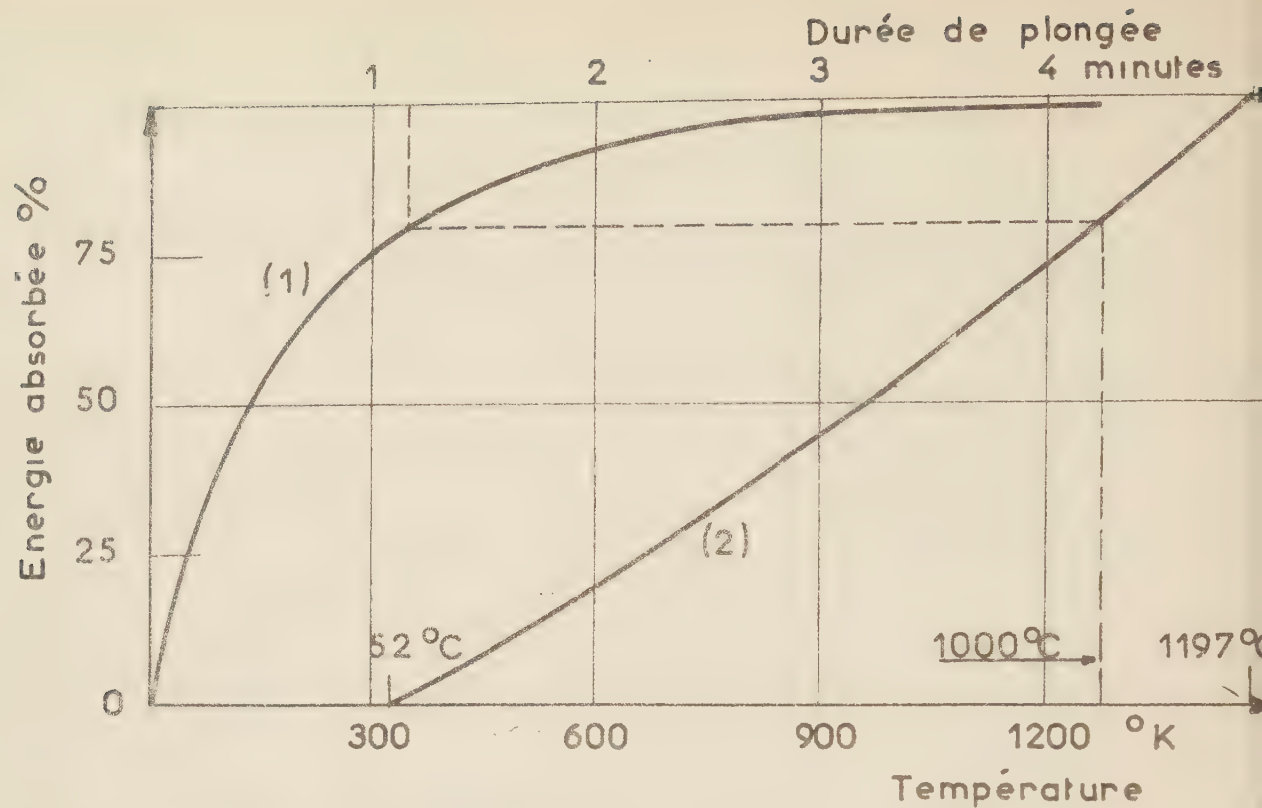


Fig.12 – Proportions d'énergie absorbée en fonction du temps (1) et de la température (2) par un échantillon témoin de BeO (masse: 0,69g)

Vitesse relative d'absorption

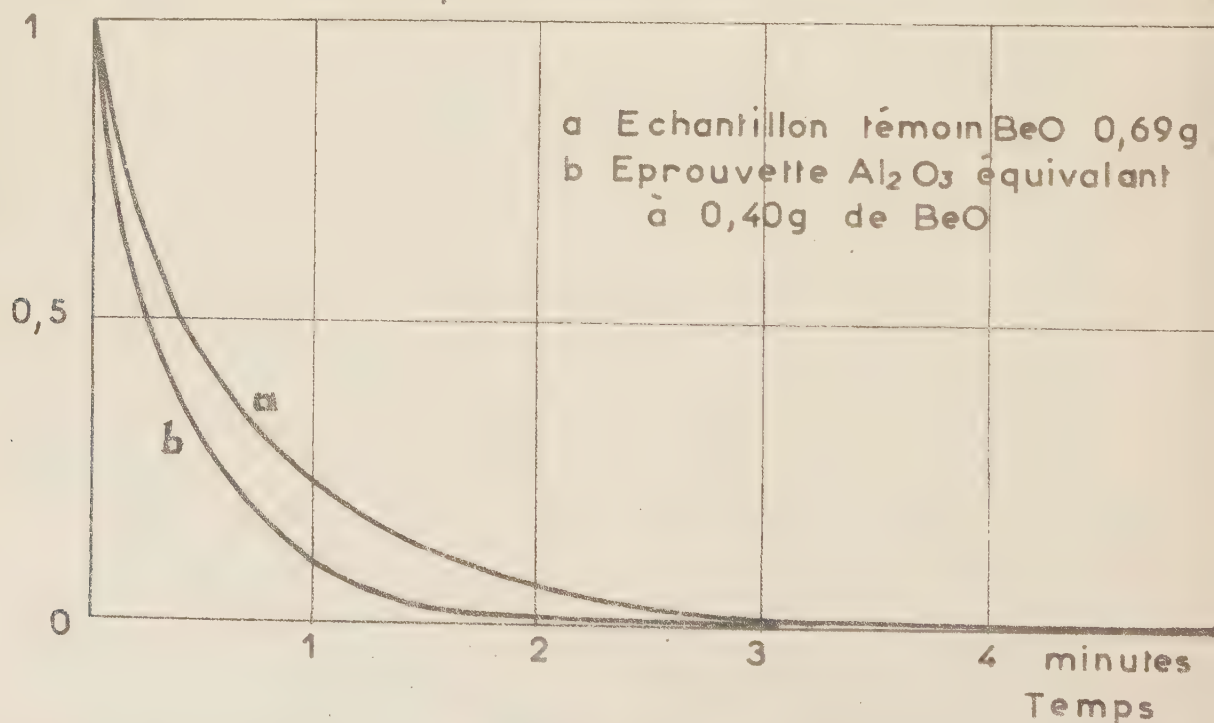


Fig.13 – Absorption instantanée d'énergie en fonction du temps

La disposition sur un même graphique des courbes (1) et (2) permet immédiatement de relier la durée de plongée et la température moyenne correspondant à une même valeur de l'énergie absorbée relative. Par exemple à 1000° C, environ 80 % de l'énergie totale est absorbée et cette proportion est atteinte après une minute 15 secondes de plongée.

C_p variant peu avec la température, la température moyenne définie de cette façon est proche de la moyenne des températures de tous les points de l'échantillon. La majeure partie des points s'en écarte peu.

B - Energie absorbée à chaque instant par l'échantillon

La pente de la courbe 12.1 représente l'énergie absorbée à chaque instant par l'échantillon. Ses variations en fonction du temps de plongée sont représentées figure 13. L'échauffement d'une éprouvette est évidemment d'autant plus rapide que sa capacité calorifique est plus faible. L'absorption d'énergie ne se rapprocherait d'une véritable impulsion thermique que pour des éprouvettes bien plus petites que les échantillons de B e O étudiés (environ 0,69 g) pour lesquels la courbe expérimentale 13a est très proche de l'exponentielle :

$$y = e^{-\xi t} \quad \text{ou} \quad \xi \text{ vaut approximativement } 0,02 \text{ sec}^{-1}.$$

C - Etude de la réponse du calorimètre à un dégagement quelconque d'énergie -

L'étude de la réponse d'un calorimètre différentiel peut être faite sous une forme générale à partir de l'équation de la chaleur (34). Pour étudier le cas particulier de notre montage expérimental, nous avons simplifié le schéma des échanges thermiques dans le calorimètre selon la représentation de la figure.14_a, dans laquelle on suppose que :

1°/ L'enceinte est à la température fixe T_0

2°/ Les cellules C_1 et C_2 sont identiques et constituées chacune

d'une partie intérieure, correspondant au tube de plongée, de capacité calorifique globale m_1 ($m_1 = m_2$), dont la température est T_1 pour C_1 T_2 pour C_2

et d'une partie extérieure, correspondant au reste de la cellule de capacité calorifique m_A ($m_B = m_A$) dont la température est T_A pour C_1 , T_B pour C_2 .

3°/ Les échanges thermiques entre les différentes parties sont proportionnels aux différences de température :

$$\text{entre 1 et A} \quad \Phi_{1A} = p_1 (T_1 - T_A)$$

$$\text{entre 2 et B} \quad \Phi_{2B} = p_2 (T_2 - T_B)$$

$$\text{entre A et B} \quad \Phi_{AB} = K (T_A - T_B)$$

$$\text{avec l'enceinte} \quad \Phi_{AO} = p_A (T_A - T_o)$$

$$\Phi_{BO} = p_B (T_B - T_o)$$

On admet du fait de la symétrie que $P_1 = P_2$
 $P_A = P_B$. Le problème consiste à trouver la relation entre le déséquilibre $\Theta = T_1 - T_2$ et l'énergie dégagée dans C_1

Tout le calorimètre étant au départ à la température uniforme T_o une énergie calorifique W envoyée dans la cellule C_1 va donner lieu à des variations de température :

$$\Theta_1 = T_1 - T_o, \quad \Theta_2 = T_2 - T_o, \text{ etc.}$$

Le flux de chaleur $\Phi = \frac{dW}{dt}$ qui apparaît dans (1) se répartit

entre la chaleur emmagasinée à chaque instant dans (1)

$$(\text{soit } m_1 \frac{d\Theta_1}{dt} = m \Theta'_1) \text{ et les échanges avec A } \Phi_{1A} = P_1 (\Theta_1 - \Theta_A)$$

$$\frac{dW}{dt} = m_1 \Theta'_1 + P_1 (\Theta_1 - \Theta_A)$$

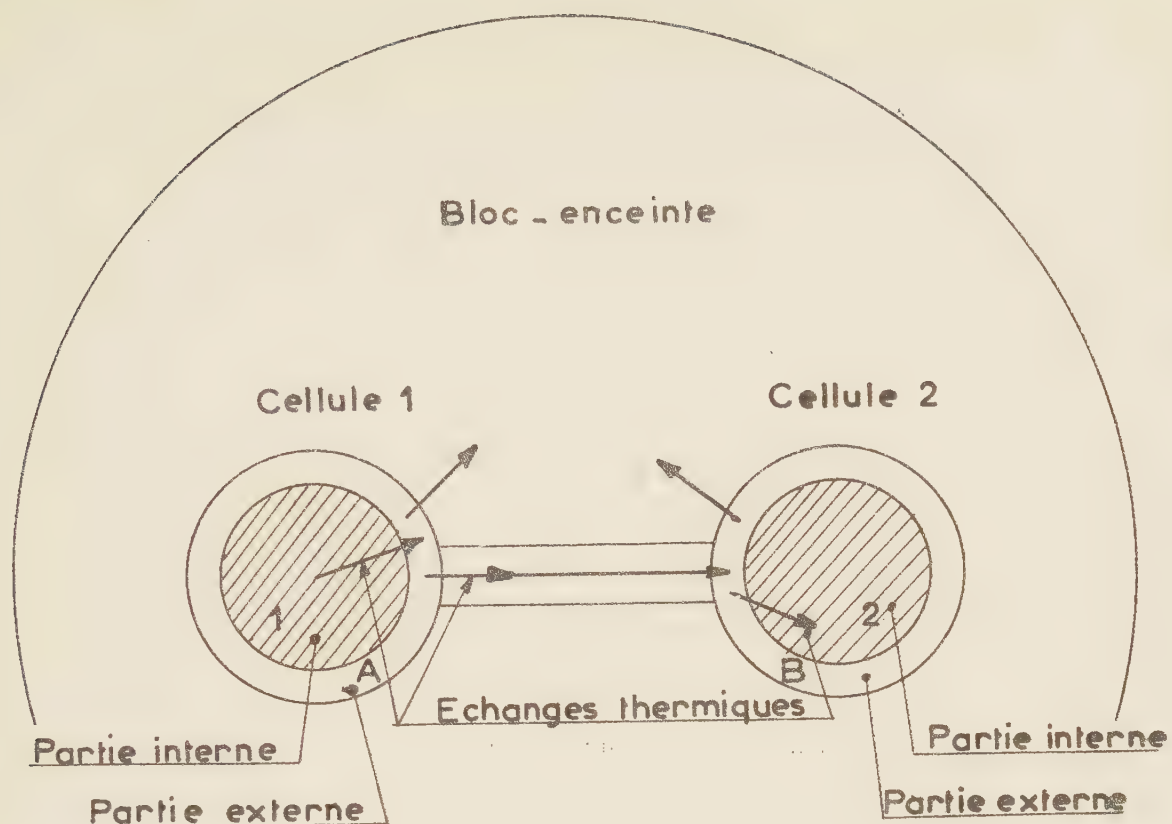


Fig. 14 a
Représentation simplifiée du calorimètre

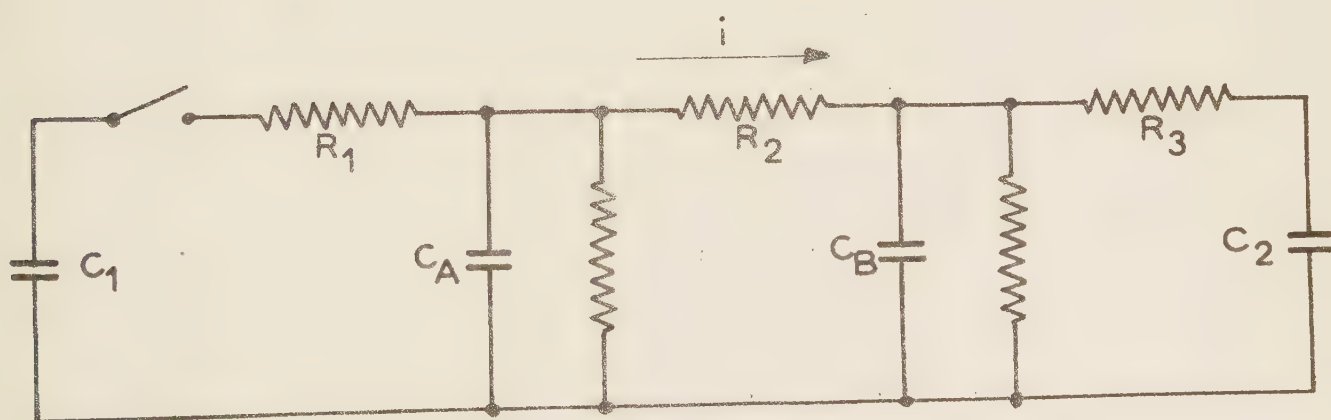


Fig. 14 b
Circuit électrique équivalent

$$\text{De même } P_1 (\Theta_1 - \Theta_A) = m_A \Theta_A' + P_A \Theta_A + K (\Theta_A - \Theta_B)$$

$$K (\Theta_A - \Theta_B) = m_A \Theta_B' + P_A \Theta_B + P_1 (\Theta_B - \Theta_2)$$

$$P_1 (\Theta_B - \Theta_2) = m_1 \Theta_2'$$

On peut tout exprimer en fonction de $\Theta_2 = y$ et ses dérivées ce qui conduit au système :

$$(1) \quad \frac{d}{dt} W = A y'''' + B y''' + C y'' + D y' + E y$$

$$(2) \quad \Theta_A - \Theta_B = \Theta = ay'' + by' + cy$$

A, B, C, D, E, a, b, c, ne dépendant que des grandeurs m_1, m_A, P_1, P_A, K que l'on suppose constantes.

1°/ Solution générale

Posons $\frac{d}{dt} W = U f(t)$, où $f(t)$ est fonction du temps

nulle jusqu'à l'instant $T = 0$, et U un facteur équivalent à une amplitude.

L'équation 1 devient

$$(3) \quad Ay'''' + By''' + Dy' + Ey = Uf(t)$$

on montre facilement qu'à l'instant 0, on a :

$$y_0 = y'_0 = y''_0 = y'''_0 = 0$$

En utilisant la transformation de LAPLACE pour l'équation (3) on obtient :

$$Y (Ap^4 + Bp^3 + Cp^2 + Dp + E) = UF(p)$$

Y et $F(p)$ étant les transformées de y et $f(t)$.

Le polynome en p^4 , facteur de Y , possède quatre racines réelles et négatives dont les valeurs absolues sont $\alpha, \beta, \gamma, \delta$.
On a donc :

$$(4) \quad Y = U \frac{F(p)}{A (p + \alpha) (p + \beta) (p + \gamma) (p + \delta)} = U G(p)$$

En opérant la transformation inverse, on voit que

$\Theta_2 = y = U g(t)$ est une fonction linéaire de l'amplitude U ,
et par l'équation (2) qu'il en est de même de Θ :

$$\Theta = ay''' + by'' + cy' = U (a g''' + b g'' + c g') = U h(t)$$

Donc, pour une fonction $f(t)$ donnée, la réponse du calorimètre (proportionnelle à Θ) fournit un thermogramme dont l'amplitude est proportionnelle à U .

Cependant il peut arriver que des phénomènes thermiques mettant en jeu des énergies totales identiques n'évoluent pas selon la même loi.

Soit $W = \int_0^{\infty} Uf(t) dt$ un tel dégagement de chaleur fini (limité dans le temps). Après un temps assez long ($t \rightarrow \infty$) toutes les températures reprennent la valeur T_0 (c'est-à-dire $\Theta_{\infty} = 0$) et leurs dérivées s'annulent $\Theta'_{\infty} = \Theta''_{\infty} = \dots = 0$.

$$\begin{aligned} W &= \int_0^{\infty} Uf(t) dt = \int_0^{\infty} [Ay'''' + By'''' + Cy''' + Dy'' + Ey'] dt \\ &= [Ay''']_0^{\infty} + [By'']_0^{\infty} + [Cy']_0^{\infty} + [Dy]_0^{\infty} + \int_0^{\infty} Ey dt \end{aligned}$$

Tous les crochets sont nuls, y, y', y'', y''' étant nuls pour $t = 0$ et $t = \infty$. Il reste

$$\int_0^{\infty} y dt = \frac{W}{E}$$

D'autre part :

$$\int_0^{\infty} \Theta dt = \int_0^{\infty} (ay'' + by' + cy) dt = \int_0^{\infty} cy dt$$

c'est-à-dire

$$\int_0^{\infty} \Theta dt = \frac{c}{E} W$$

Ceci montre que, quelle que soit la façon dont l'énergie W se dégage, l'aire du thermogramme enregistré lui est proportionnelle.

Pour arriver à ces résultats, nous avons supposé que les différents coefficients introduits m, P, K etc. pouvaient être considérés comme constants, ce qui peut ne pas être exact lorsque les variations de température sont trop importantes. Seule l'étude expérimentale peut prouver jusqu'à quel point cette hypothèse reste valable (Etalonnage général).

2°/ Cas particuliers (méthode balistique)

a - Lorsque le dégagement d'énergie est fait en une durée très courte (impulsion thermique), la fonction f(t) est assimilable à la fonction impulsion de DIRAC $\delta(t)$ dont la transformée de LAPLACE est 1.

D'après l'équation (4) on a donc :

$$Y = \frac{U}{A(p + \alpha)(p + \beta)(p + \gamma)(p + \delta)}$$

La solution est de la forme :

$$\Theta = \frac{U}{A} \left[a_1 e^{-\alpha t} + a_2 e^{-\beta t} + a_3 e^{-\gamma t} + a_4 e^{-\delta t} \right]$$

a_1, a_2, a_3, a_4 étant des constantes.

Ce cas correspond à la plongée d'une éprouvette très petite. La courbe expérimentale passe alors par un maximum au temps $t = 90$ sec.

b - Pour des éprouvettes de la taille des échantillons irradiés dont nous disposions (0,7 g environ) la fonction $f(t)$ doit être considérée comme une exponentielle .

L'étude est plus complexe et conduit à une solution comportant cinq exponentielles. Le maximum du thermogramme est moins aigu et se trouve retardé jusqu'à $t = 110$ sec environ dans le cas des échantillons de B e O étudiés.

D - Etalonnage général

En utilisant des éprouvettes d'alumine de tailles variées il est possible de tracer à différentes températures la courbe donnant l'aire des thermogrammes en fonction de la masse des éprouvettes. L'enregistrement est obtenu au moyen d'un suiveur de spot SEFRAM. On obtient des droites (figure 15) dont les ordonnées à l'origine correspondent aux énergies absorbées aux différentes températures par la nacelle de platine. La linéarité montre que dans la région étudiée, les hypothèses faites plus haut sont valables.

A partir des valeurs de la chaleur spécifique de l'alumine (33) on peut calculer l'énergie absorbée par les éprouvettes entre deux températures T_1 et T_2 . Ceci peut se faire soit en mesurant directement sur cette courbe l'aire comprise entre T_1 et T_2 , soit en intégrant l'expression :

$$C_p = a + b T + c T^{-2}$$

dont les coefficients sont connus à 1 % près (33)

$$a = 27,43 \quad b = 3,06 \cdot 10^{-3} \quad c = - 8,47 \cdot 10^{-5}$$

S mm²

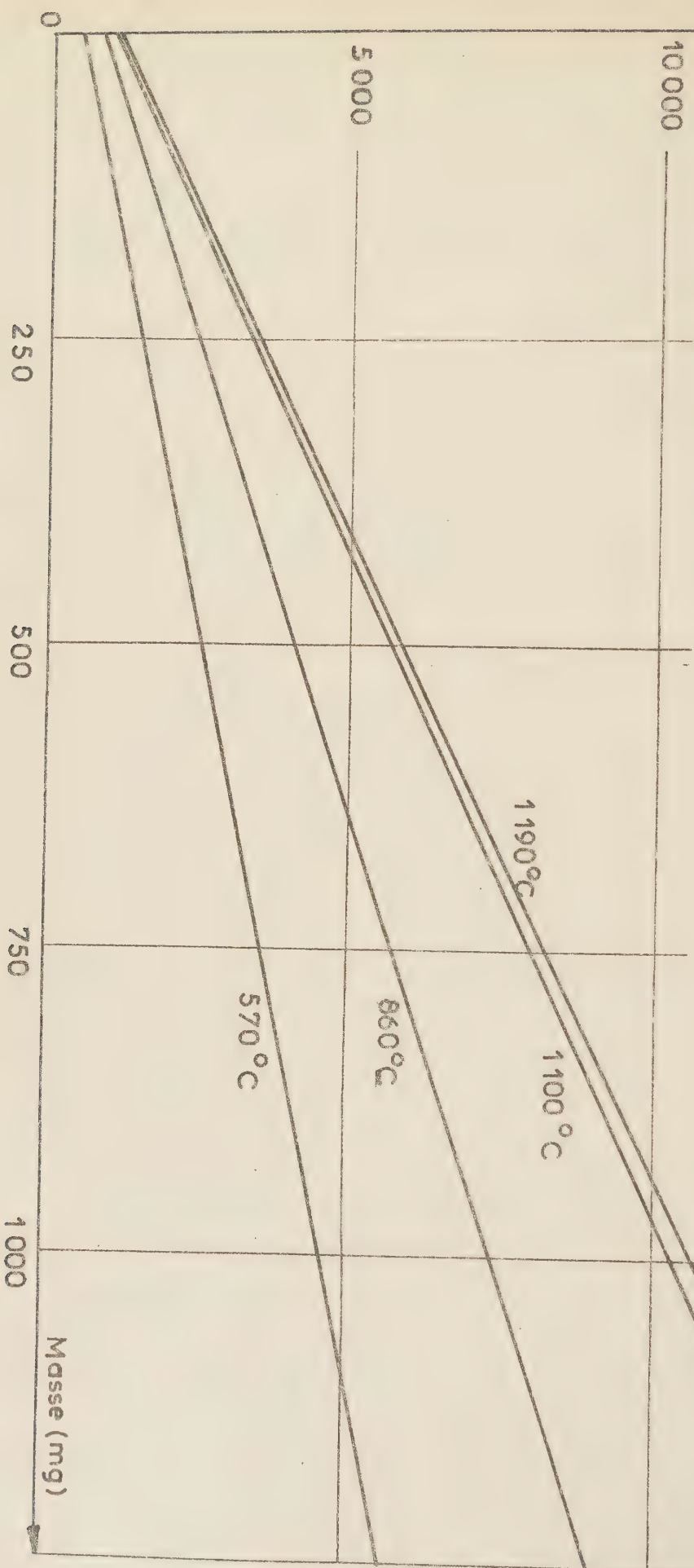
Fig. 15

ÉTALONNAGE A DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES

Enregistreur Seifram graphirac

Sensibilité : 2,5 mV

Vitesse : 12 mm/mn



C_p en Cal. deg⁻¹ mole⁻¹ , T en degrés K.

$$Q_{\text{Mole}} = \int_{T_1}^{T_2} C_p dt = \left[a T + \frac{b}{2} T^2 - \frac{c}{T} \right]_{T_1}^{T_2}$$

$$= (T_2 - T_1) \left[a + \frac{b}{2} (T_1 + T_2) + \frac{c}{T_1 T_2} \right]$$

Une mole d'alumine équivaut à 101,94 g $\neq$ 102 g, donc

$$Q_{1g} = \frac{T_2 - T_1}{102} \left[a + \frac{b}{2} (T_1 + T_2) + \frac{c}{T_1 T_2} \right]$$

On trouve que la sensibilité est à peu près constante quelle que soit la température, et voisine de 30 mm² par calorie (enregistreur sur la position 2,5 mV, vitesse 12 mm/min.)

3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous disposons de différents lots d'échantillons irradiés d'oxyde de béryllium fritté contenant 0,6 % de CaO, mis à notre disposition par le Département de Métallurgie du C.E.A. (Section d'études des Réfractaires). Parmi ces échantillons, la plupart (frittés naturels) avaient été soumis à des irradiations à froid (température inférieure à 100° C) allant de $0,6 \cdot 10^{19}$ à $4 \cdot 10^{19}$ neutrons d'énergie supérieure à 1 MeV par cm². Deux autres (frittés sous charge) avaient reçu un flux intégré de $2 \cdot 10^{20} n_r \text{ cm}^{-2}$ vers 400° C. Un de ces derniers seulement a pu être étudié correctement, l'autre s'étant effrité en cours d'expérience.

Nous avons étudié une partie de ces échantillons par la méthode balistique simple décrite jusqu'ici. Les résultats sont groupés dans le tableau III.

TABLEAU III

N° des échantillons	Flux reçu nr cm ⁻²	T. irr. °C	Variation d' d'aire relative	Energie Wigner (évaluation) cal/ Mole
G 835	3.10 ¹⁹	< 100	0,012	130 + 100 %
C 943	9,1.10 ¹⁹	< 100	0,024	260 "
D 97	2 .10 ²⁰	~ 400	0,046	528 + 30 %
F 695 A	5 .10 ¹⁹	< 100	0,016	180 + 100 %
G 831	0,6.10 ¹⁹	< 100	0,009	100 "
G 859	0,6.10 ¹⁹	< 100	0,0115	120 "

Ces résultats mettent en évidence de façon très nette l'existence du phénomène exothermique attendu. La figure 16 montre, rapportés sur le même graphique, le thermogramme obtenu lors de la première plongée d'un échantillon irradié (trait plein) et un thermogramme du même échantillon après guérison (pointillé). On constate que les aires de ces deux enregistrements sont, au total, très peu différentes. La différence, correspondant à l'énergie WIGNER, représente environ la centième partie seulement de l'aire d'une des surfaces enregistrée, et il est très difficile de la mesurer avec précision.

De ce fait, la mesure correcte de l'énergie WIGNER n'a pas pu être menée à bien dans la plupart des cas (Tableau III). Seul l'échantillon D 97 de masse $m = 0,7567$ g, fortement irradié à 400° C ($2 - 10^{20}$ n_r cm⁻²) a libéré une énergie assez importante, que l'on a pu évaluer par comparaison avec l'énergie absorbée dans les mêmes conditions expérimentales par des cavaliers de nickel ajoutés à l'équipage mobile de plongée. L'endothermicité des cavaliers a été calculée à partir des valeurs de la chaleur spécifique du nickel données par MAC ADAMS (35).

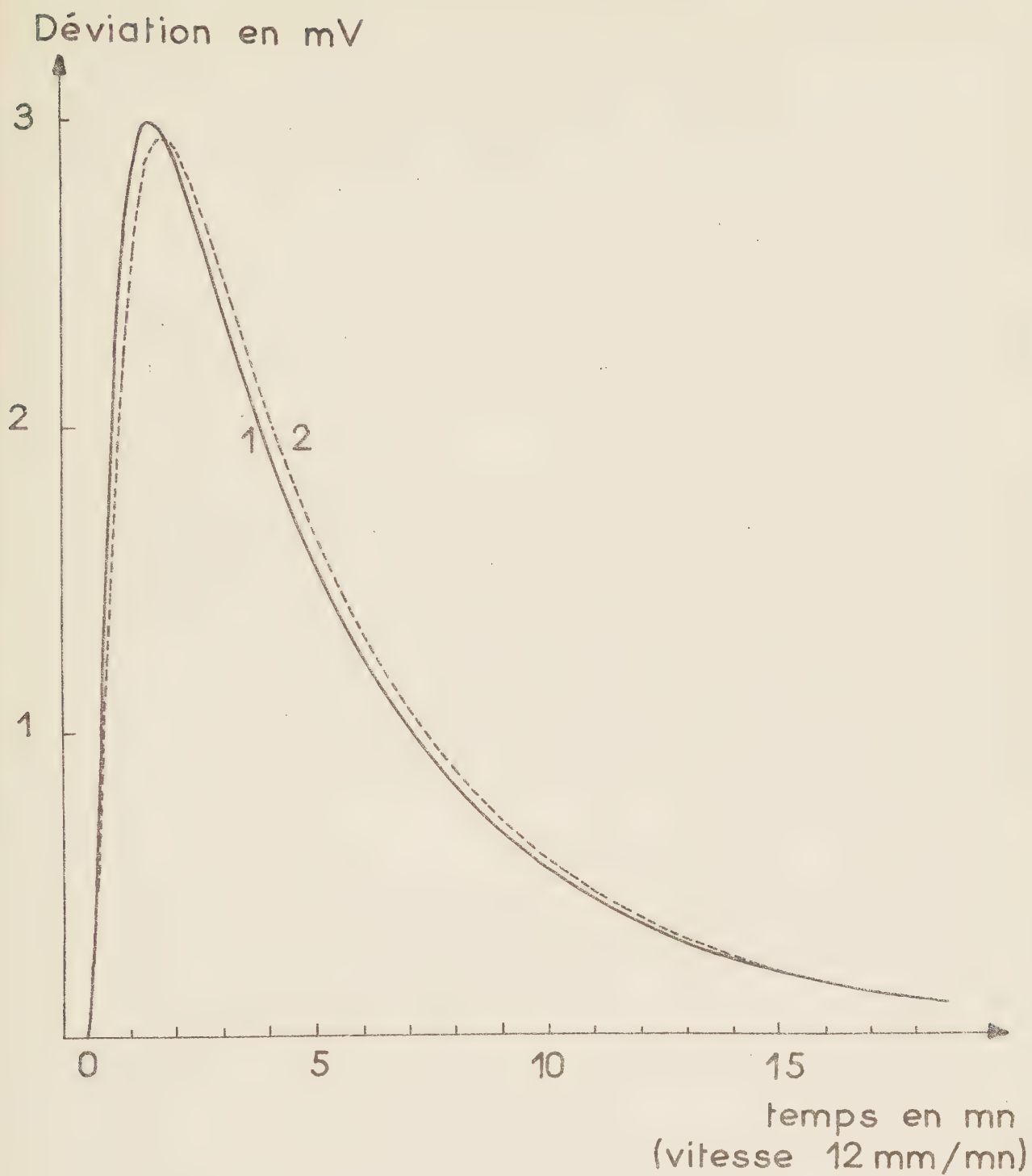


Fig.16- Thermogrammes non compensés

Cette expérience a conduit à une valeur de l'énergie WIGNER de 528 cal/mole à 30 % près (soit 21 cal/g $\pm$ 30 %).

CONCLUSION :

Les résultats obtenus par cette méthode prouvent qu'elle satisfait bien au but recherché : faire apparaître, en une durée assez brève, toute l'énergie susceptible d'être libérée entre la température ambiante et 1200° C. Cependant la détermination correcte de cette énergie est rendue aléatoire par la petitesse de l'aire correspondante, dont la mesure est difficile. Pour faciliter cette mesure, il faudrait pouvoir augmenter la sensibilité de l'enregistreur, de façon à accroître les surfaces, mais on est rapidement arrêté dans cette voie par l'ampleur des thermogrammes.

Ceci nous a conduit à mettre au point une méthode calorimétrique isotherme à compensation.

III - METHODE DE MESURES CALORIMETRIQUES ISOTHERMES

A COMPENSATION.

Lors de la plongée d'un échantillon irradié, deux sortes d'énergie sont mises en jeu :

a - l'énergie E_0 absorbée par l'échantillon pour atteindre la température T_F du four.

b - l'énergie WIGNER E (environ 1 % de E_0)

Après disparition de l'énergie WIGNER, le même échantillon n'échange plus que l'énergie E_0 avec le calorimètre au cours des plongées suivantes .

L'aire S_1 du premier thermogramme est donc la somme algébrique de deux aires très différentes.

S_2 correspondant à E_0 (environ 101 % de S_1)

s correspondant à E (aire utile)

L'aire $s = S_2 - S_1$, qui ne représente que la centième partie d'un thermogramme, est cependant la seule qui nous interesse dans la mesure de l'énergie WIGNER. Il est donc important d'éliminer le "fond continu" S_2 correspondant à E_0 , pour ne conserver que l'aire utile. On peut alors enregistrer celle-ci avec une plus grande sensibilité, ce qui permet de l'obtenir avec des dimensions satisfaisantes. La compensation de S_2 peut à priori être obtenue de deux façons différentes (31) (32).

- soit en envoyant dans une résistance placée dans la cellule laboratoire une énergie électrique de même grandeur que l'énergie E . (compensation intérieure)
- soit en opposant à la force électromotrice thermoélectrique du calorimètre une force électromotrice extérieure variant selon la même loi horaire (compensation extérieure) .

I - Compensation intérieure.

L'étude de la compensation intérieure a été faite au moyen d'un calorimètre à une seule cellule à parois épaisses (2 mm) figure 17). Dans la cellule, sur quelques centimètres du tube de plongée aminci à cet endroit, était bobinée et alimentée une résistance de platine (fil de 5/100 de mm de diamètre) de 100 ohms environ. Les fils de jonction en platine, de diamètre 30/100 mm, descendaient le long du tube de plongée. L'énergie électrique était fournie soit par une batterie de piles (courant continu) soit par un altermostat (courant alternatif). Au moyen d'un combinateur à 6 positions la puissance délivrée pouvait varier par bond et répondre en moyenne à l'absorption instantanée de l'échantillon dans l'intervalle.

Jusqu'à 1000° C environ, cette méthode a semblé donner de bons résultats, mais elle devint rapidement inutilisable au-dessus de cette température. En effet, malgré l'épaisseur relativement grande des couches d'alumine intermédiaires (plusieurs mm), et l'indépendance apparente des deux circuits, toute action électrique dans le circuit de compensation réagissait sur le circuit de détection. Vers 1200° C la résistance entre les deux circuits était de quelques milliers d'ohms seulement, ceci pouvant être attribué à l'augmentation avec la température de la conductivité électrique des matériaux réfractaires, et à une certaine ionisation de l'air ambiant.

2 - Compensation extérieure.

La compensation extérieure est insensible à ce genre d'effet et fonctionne très bien à toute température. Deux montages très différents ont été mis au point sur ce principe.

Fil de platine 30 / 100 mm
(circuit de compensation)

Tube de plongée Al_2O_3

Barrette porte couples

Cylindre Al_2O_3

Alumine calcinée

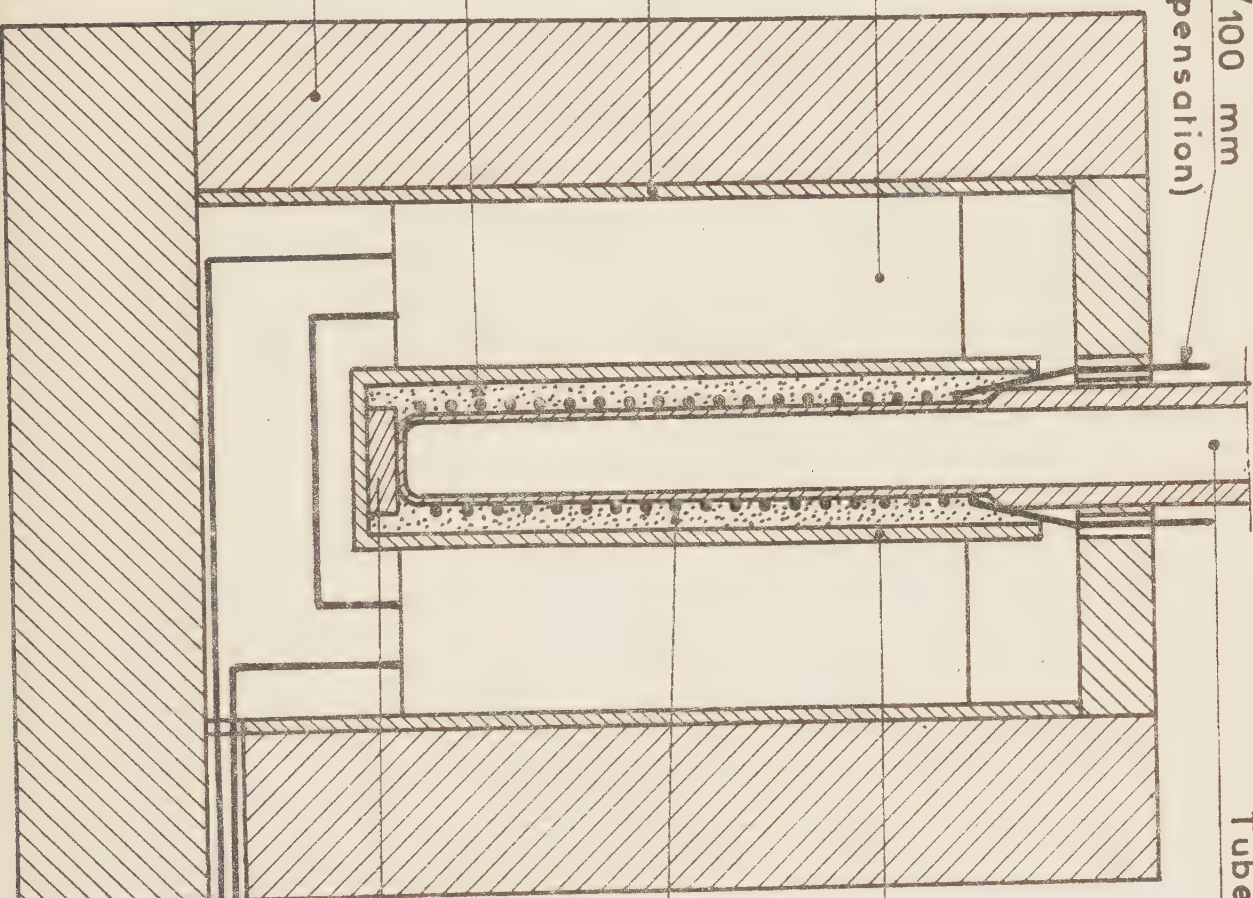
Bloc calorimétrique
 MgO

Cellule laboratoire

Résistance
de compensation

Cale Al_2O_3

Sorties du
détecteur (Pt)



A - DISPOSITIF DE COMPENSATION PAR CIRCUIT
ELECTRIQUE EQUIVALENT

L'analogie formelle de la propagation de la chaleur et de la conduction de l'électricité (36) nous a conduit à imaginer un dispositif électrique possédant du point de vue mathématique les mêmes éléments que le schéma simplifié du calorimètre (figures 14 a et b).

Le condensateur C_1 (figure 14b) chargé sous une différence de potentiel V prend la charge $q = C_1 V$. Lorsqu'il est mis en contact avec R_1 , un courant i s'établit dans la résistance R_2 . Le problème que l'on doit résoudre pour trouver les variations de i en fonction du temps, est identique à celui qui se pose dans le cas du dégagement brusque d'une quantité de chaleur Q dans la cellule C_1 (implusion thermique). La charge q joue le rôle de Q , et le condensateur C_1 celui de la partie interne (1) de la cellule (figure 14).

Dans ces conditions, on peut chercher à évaluer les valeurs des éléments électriques permettant d'obtenir un courant i qui suivrait la même loi horaire que la force électromotrice du détecteur. Nous n'avons voulu cependant développer que le côté pratique de ce dispositif :

- a - Un calcul approché suffit à donner l'ordre de grandeur des constantes de temps représentées par les produits $R \times C$ (résistance en ohms multipliée par capacité en farad) et des considérations matérielles conduisent à choisir des capacités de 50 à 100 microfarads, des résistances de 0,5 à 1 mégohm.
- b - Différents facteurs (masse des éprouvettes) température du four, etc... sont susceptibles de faire varier l'allure des thermogrammes ; il faut donc que la compensation puisse aussi varier.

- c - Nous n'avons pas encore tenu compte du fait que l'absorption de chaleur d'un échantillon normal (0,69 g) n'est pas une véritable impulsion thermique mais présente en fait une allure exponentielle. (figure 13) On obtient un résultat final comparable en ajoutant une maille au circuit équivalent.
- d - Enfin, il est intéressant d'avoir un point de sortie à la masse et de pouvoir faire varier l'amplitude de façon continue.

La figure 18 représente le montage que nous avons adopté pour répondre à ces considérations. Le circuit comporte une maille de plus, dans laquelle est placée la sortie.

Des potentiomètres, remplaçant les résistances, permettent de faire varier assez largement la forme de la courbe artificielle délivrée par l'appareil.

Pour rendre ce réglage assez rapide, des condensateurs (non indiqués sur le schéma) de capacités dix fois plus faibles que les éléments normaux peuvent être connectés à la place de ceux-ci. La durée des réglages est alors réduite à quelques minutes (au lieu de 20 à 30).

a - Fonctionnement du dispositif.

Le condensateur C_1 est relié à la borne mobile d'un relais électromagnétique. Dans la position de repos, il se charge à une batterie de piles. Lorsque le circuit alimentant le relais est fermé C_1 est mis en contact avec R_1 (position de travail). La fermeture du circuit du relais est assurée par un minirupteur placé en fin de course dans le dispositif de descente des échantillons.

La figure 19 montre comment sont connectés les différents appareils. A la sortie du compensateur on place, en parallèle, le galvanomètre de résistance g et le circuit de la pile thermoélectrique de détection dont on peut faire varier la résistance apparente au moyen d'un potentiomètre de précision (hélipot 1000 ohms).

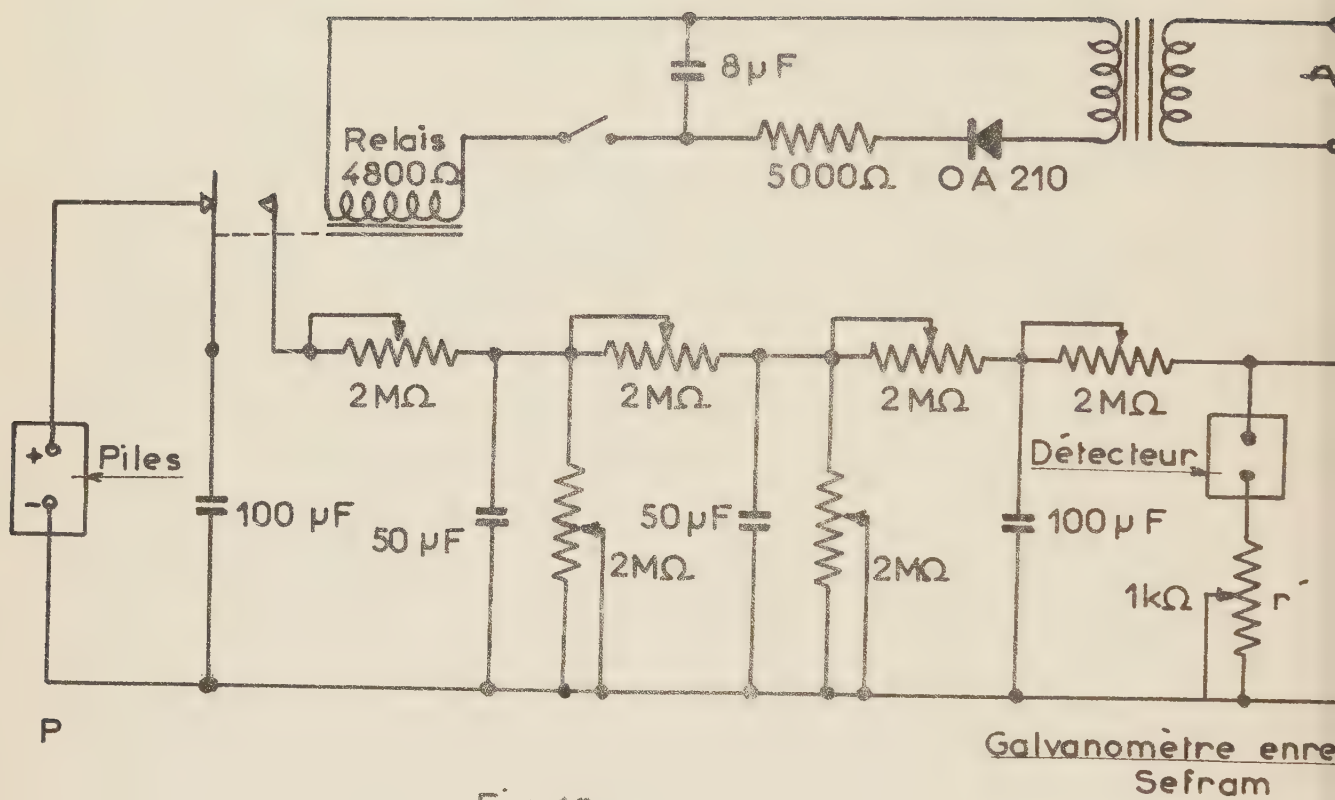


Fig.18

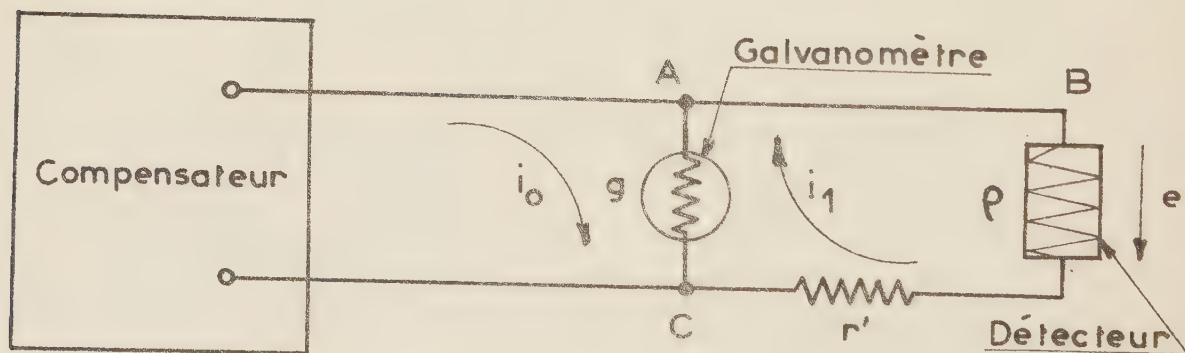


Fig.19

Du fait de sa grande résistance interne, le compensateur fonctionne en générateur de courant. Les deux sources, détecteur thermoélectrique du calorimètre et compensateur, débitent dans le galvanomètre placé en parallèle, des courants de signes contraires.

Soit r la résistance de la branche où se trouve le détecteur de résistance ρ et le potentiomètre de résistance variable r' ($r = \rho + r'$). La résistance du galvanomètre étant g , la loi de KIRSCHHOFF appliquée à la maille ABC (figure 19) s'écrit :

$$e - (\rho + r') i_1 - g (i_1 - i_0) = 0$$

soit

$$e - (r + g) i_1 + g i_0 = 0$$

De cela on tire

$$i_1 = \frac{e + g i_0}{r + g}$$

Le courant dans le galvanomètre a donc pour valeur

$$i_g = i_1 - i_0 = \frac{e + g i_0}{r + g} - i_0 = \frac{e + g i_0 - r i_0 - g i_0}{r + g}$$

C'est à dire :

$$i_g = \frac{e - r i_0}{r + g} \quad (1)$$

Si une force électromotrice e' différente de e apparaît soit : $e' = e + \Delta e$, on obtient un nouveau courant i'_g

$$i'_g = \frac{e' - i_0}{r + g} = \frac{e - i_0 + \Delta e}{r + g} = i_g + \frac{\Delta e}{r + g}$$

Donc :

$$i_g = \frac{\Delta e}{r + g} \quad (2)$$

Ceci montre que les variations du courant dans le galvanomètre, d'une expérience à la suivante, sont proportionnelles aux variations de la force électromotrice du détecteur (ce qui se vérifie lors de l'étalonnage).

Pour utiliser au mieux le compensateur, on a intérêt à rendre i_0 le plus grand possible, donc à charger C_1 sous une tension élevée. La tension utilisée ici atteignait 335 volts fournis par cinq piles de 67 volts en série.

b - Interprétation des thermogrammes compensés

La figure 20 représente des thermogrammes compensés rapportés sur le même diagramme, obtenus avec le premier système de compensation (circuit électrique équivalent). La compensation n'étant qu'approchée les courbes fluctuent autour du zéro. On peut obtenir la différence d'aire s en mesurant séparément l'aire algébrique totale de chaque thermogramme. Il est aussi précis et beaucoup plus rapide de superposer les enregistrements et de les étudier par transparence. On peut ainsi tracer sur le premier la forme du second, et mesurer directement la différence d'aire.

Chaque expérience sur un échantillon comporte trois ou quatre plongées de 10 à 15 minutes, car il est nécessaire de faire suivre les deux premières, qui donnent la mesure de S , de quelques plongées de vérification. Il pourrait se faire en effet que l'on n'obtienne pas lors de la première plongée toute l'énergie WIGNER libérable à 1200° C. En fait, compte tenu de la précision des mesures, s'il n'est pas possible de confirmer la disparition totale de l'énergie WIGNER après la première plongée, il est certain que l'énergie résiduelle éventuellement libérable au cours des plongées suivantes ne pourrait représenter

f.e.m. thermocouples différentiels

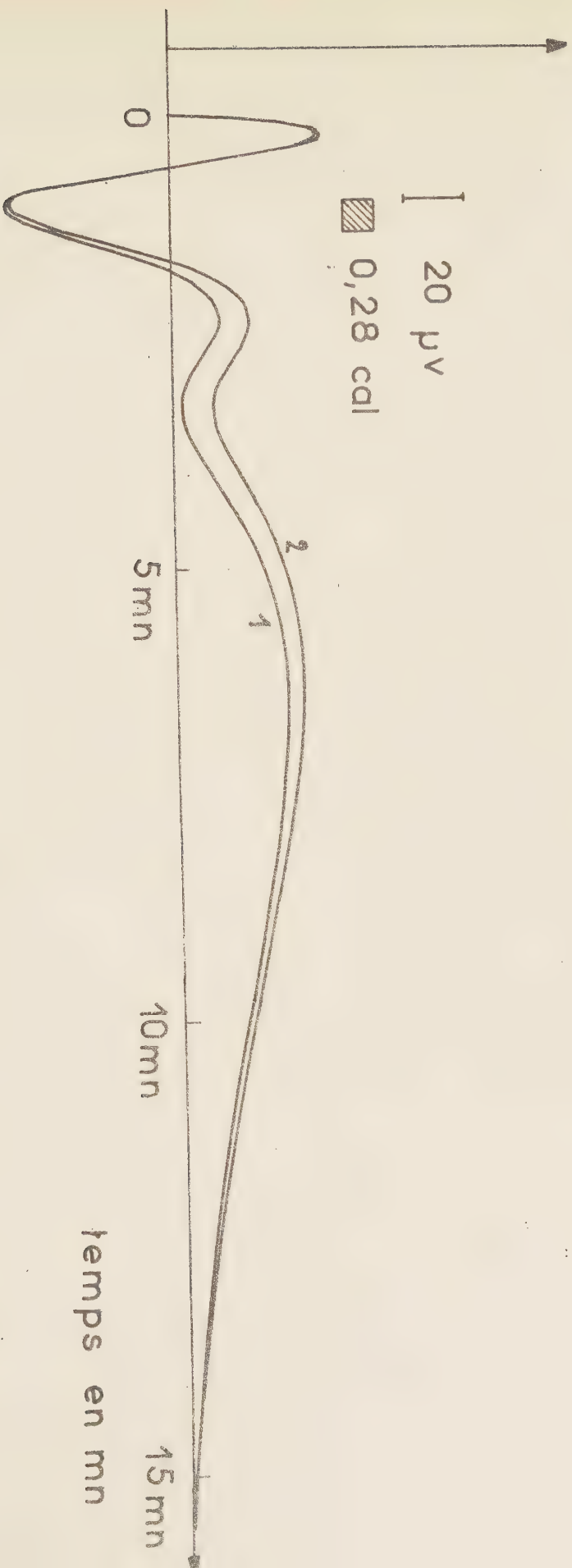


Figure 20

Thermogramme compensé (1ère et 2ème plongée de l'échantillon)
G 867

qu'une assez faible partie du total, de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales.

Les écarts entre les deuxième, troisième, quatrième thermogrammes sont en effet de signe quelconque et ne laissent pas présumer une erreur systématique. Ils donnent simplement une évaluation de la précision des mesures (10 à 15 % en moyenne)

c - Etalonnage.

Bien que le nombre de mm^2 de surface par calorie puisse être tiré de l'étalonnage général, en tenant compte de la variation de résistance du circuit (sensibilité plus grande du galvanomètre), nous avons préféré faire un étalonnage particulier pour chaque valeur de la compensation.

Pour cela, à un échantillon de BaO non actif on ajoute de faibles surcharges d'alumine, pesées avec soin sur une balance de précision METTLER donnant le $1/10$ de mg. Le nombre de calories absorbées par ces surcharges au cours d'une plongée est calculée à partir des valeurs de la chaleur spécifique de l'alumine connues à 1 % près (méthode déjà appliquée dans l'étalonnage général). L'erreur commise sur les absorptions des surcharges les plus lourdes (50 à 100 mg $\pm$ 0,1 mg) est de l'ordre de 1 % également.

L'étalonnage, plusieurs fois repris, a donné dans les conditions les plus favorables des erreurs relatives de surface de 1,5 à 2 % pour les points éloignés. La pente de la courbe d'étalonnage est par conséquent connue à 2,5 ou 3 % près. Sa valeur varie d'ailleurs avec le taux de compensation. Par exemple pour la valeur du potentiomètre de réglage $r' = 100$ ohms (utilisée la plupart du temps), la pente est de $440 \text{ mm}^2 \text{ cal}^{-1}$ (fig. 21)

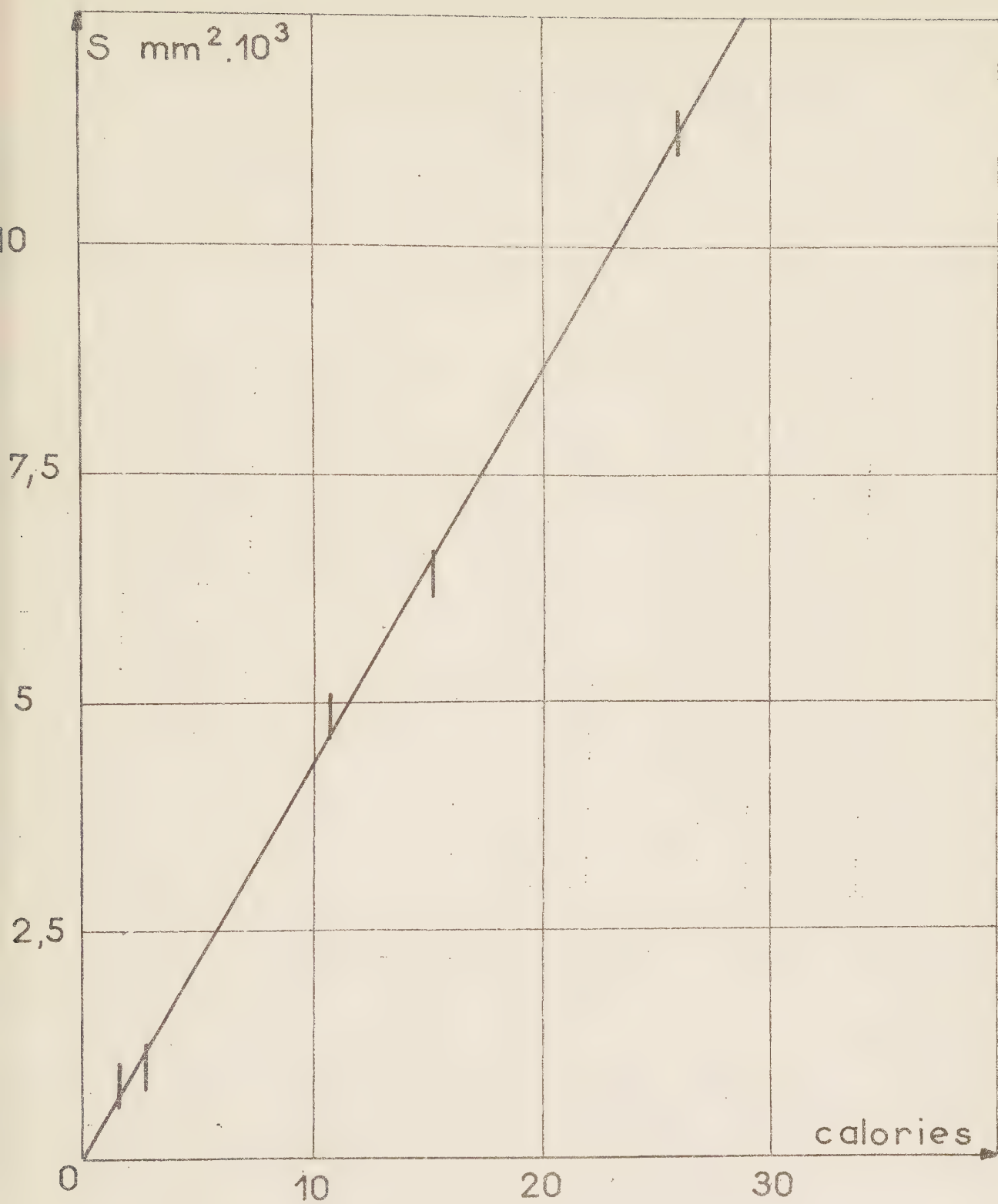


Fig.21- Courbe d'étalonnage

d - Résultats obtenus avec ce dispositif

Les mesures exécutées avec ce dispositif sont rassemblées dans le tableau IV

TABLEAU IV

N° des échanti.	Masse g	Densité g cm ⁻³	Taux d'irradia- tion : n r cm ⁻²	Energie WIGNER	
				cal/g	cal/mole
G 857	0,6860	2,87	0,6 . 10 ¹⁹	3,95	99 + 15 %
G 858	0,6897	2,87	0,6 . 10 ¹⁹	3	75 -
G 829	0,6430	2,71	0,6 . 10 ¹⁹	2,7	67 -
G 863	0,6895	2,87	3 . 10 ¹⁹	8,25	207 -
G 864	0,6868	2,87	3 . 10 ¹⁹	8,30	208 -
G 865	0,6868	2,87	3 . 10 ¹⁹	5	125 -
G 839	0,6401	2,71	4 . 10 ¹⁹	8,3	210 -
G 840	0,6551	2,71	4 . 10 ¹⁹	12,3	307 -
G 841	0,6499	2,71	4 . 10 ¹⁹	5,8	145 -
G 867	0,6861	2,87	4 . 10 ¹⁹	7	175 -

b - Deuxième système de compensation extérieure
Dispositif à mémoire

La compensation précédente ne fournissant qu'une approximation du thermogramme correspondant au fond continu, il nous a paru intéressant de perfectionner la réinjection électrique. Dans ce but, le premier thermogramme, non compensé, est utilisé comme programme de réinjection au cours des expériences ultérieures concernant le même échantillon. Les thermogrammes compensés des expériences suivantes fournissent directement

la différence des aires $S_2 - S_1$, correspondant à l'effet WIGNER.

Pour cette compensation, un suiveur de trait avec potentiomètre asservi fournit à chaque instant une tension de réinjection proportionnelle à l'élongation du thermogramme (figure 22) Ce dispositif, mis au point par M. RICHARD et M. BRUN (37) comporte une tête de lecture mobile formée de deux cellules photorésistantes et d'un système optique, et un amplificateur différentiel commandant un moteur à deux sens (figure 23.) Chaque cellule reçoit séparément l'image d'un même point de la courbe. Le système d'asservissement joue de telle façon que les éclairéments des deux cellules restent identiques, en ramenant la tête de lecture au-dessus du trait lorsqu'elle s'en écarte. Le curseur du potentiomètre de réinjection est fixé au chariot porteur de la tête de lecture qui coulisse sur des rails perpendiculaires au sens de défilement de la courbe mémoire. Les déroulements des papiers de l'enregistreur et du compensateur se font parallèlement, avec le même mécanisme d'entraînement, de façon à assurer un synchronisme parfait.

Les deux expériences faites avec ce dispositif ont donné des résultats moins précis qu'avec le système précédent (Tableau V). En effet cet appareil était conçu à l'origine comme programmeur de température, donc destiné à suivre une courbe défilant lentement et sans variation rapide de pente. Ses premières applications comme compensateur, faites à l'occasion du présent travail, ont montré qu'une adaptation de la tête de lecture était nécessaire, l'équipage mobile ayant quelquefois tendance à se déplacer par à-coups aux vitesses élevées, ce qui provoque un enregistrement saccadé. Lorsque ce défaut, actuellement en voie d'élimination, aura disparu, il est probable que cet appareil d'emploi extrêmement souple, sera très bien adapté à la compensation du fond continu dans les expériences sur les transformations irréversibles.

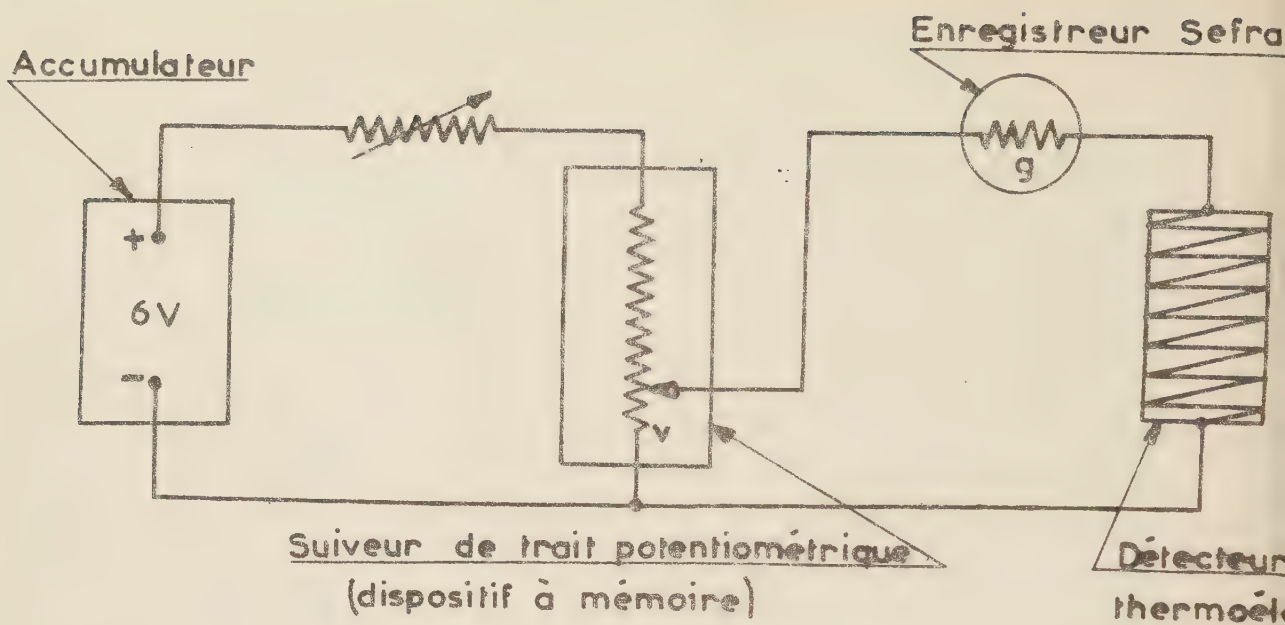


Fig. 22

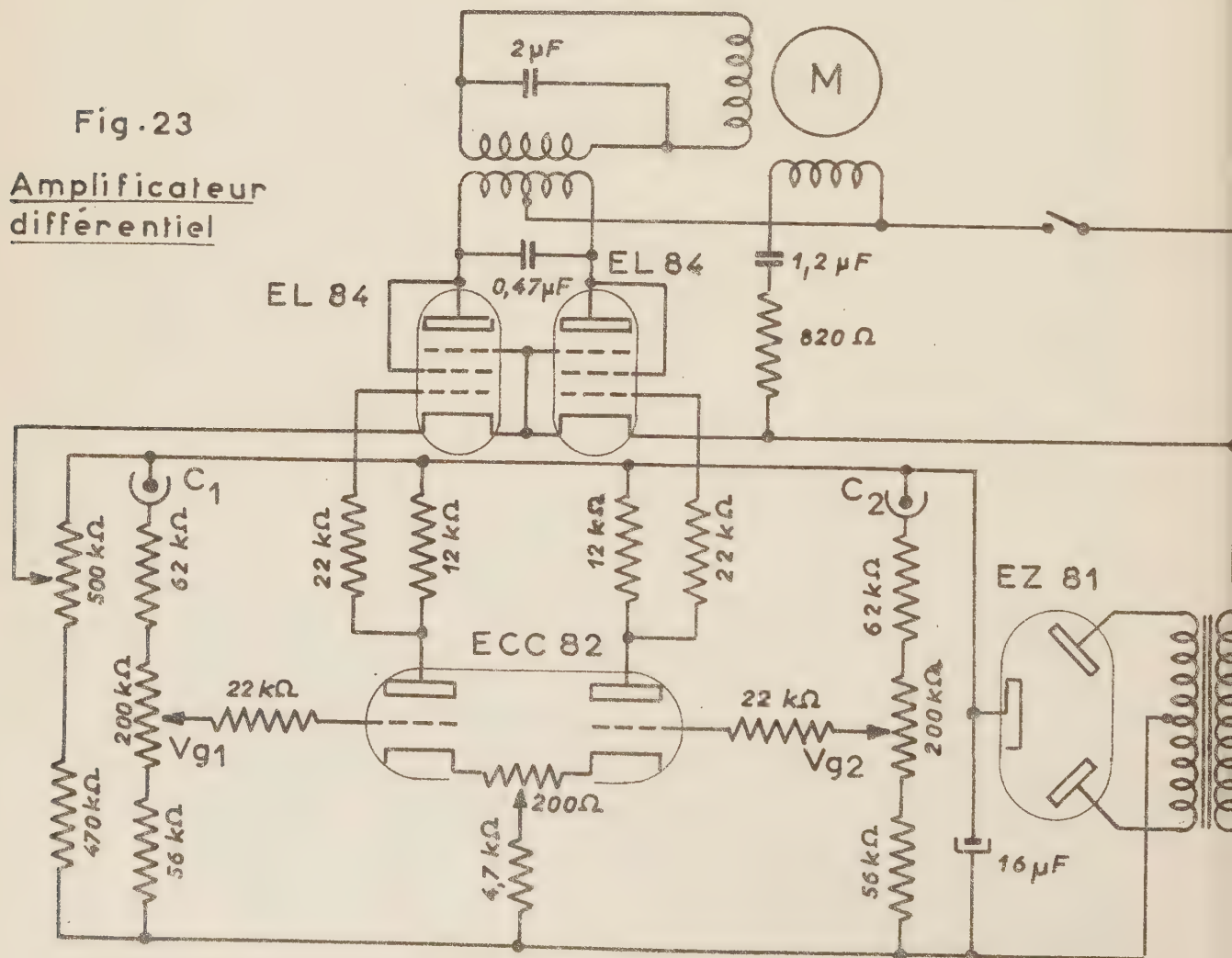


TABLEAU V

N°	Température	taux	Energie WIGNER	
	d'irradiation	$n \text{ r cm}^{-2}$	cal/g	cal/ mole
G 837	100° C	$3 \cdot 10^{19}$	15,5	$390 \pm 30 \%$
G 838	100° C	$4 \cdot 10^{19}$	12,3	307 -

CONCLUSION DE LA 2ème PARTIE

Dans nos premiers essais de mesure de l'énergie WIGNER de B e O, nous avons constaté qu'il n'était pas possible de mettre en évidence cette énergie en faisant varier lentement la température des échantillons irradiés. Ceci rendait inutilisable la méthode d'analyse thermique différentielle dynamique dans laquelle le calorimètre contenant un échantillon subit une montée linéaire de température.

Une technique de mesure rapide, intégrant en une courte durée toute l'énergie susceptible d'apparaître entre la température ambiante et une température élevée, s'imposait. Nous avons donc essayé une méthode consistant à plonger rapidement les échantillons dans le calorimètre maintenu à une température fixe voisine de 1200° C. Nous avons montré par le calcul et vérifié par un étalonnage, que l'aire des thermogrammes obtenus au cours des plongées, était proportionnelle à l'énergie totale mise en jeu dans le calorimètre. Dans le cas d'un échantillon irradié cette énergie comprend l'énergie calorifique nécessaire pour porter l'échantillon à 1200° C, et l'énergie WIGNER libérée, beaucoup plus faible que la précédente et de signe contraire. La guérison étant un phénomène irréversible, l'énergie WIGNER, libérée dans la première plongée, n'apparaît plus lors des plongées suivantes, ce qui permet de la mesurer par différence.

Etant donné la faible valeur de l'énergie WIGNER de B e O, une grande exactitude était nécessaire dans la reproductibilité des expériences ; ceci a exigé la mise au point d'un ensemble adapté à la méthode de plongée, assurant une descente très régulière des échantillons dans le calorimètre et une répartition homogène du flux thermique dans la cellule laboratoire.

Cette méthode permet effectivement d'obtenir des résultats dont on peut tirer des ordres de grandeur de l'énergie WIGNER, mais en laissant une marge d'erreur considérable, due surtout à la difficulté d'une évaluation précise de l'aire utile des thermogrammes. Pour augmenter la précision des mesures, nous avons cherché à éliminer dans les thermogrammes l'aire correspondant à la quantité de chaleur absorbée par l'échantillon pour atteindre 1200° C, de façon à pouvoir amplifier l'aire utile. La compensation directe de cette quantité de chaleur étant impossible à haute température, nous avons adopté un procédé de compensation extérieure, opposant à la force électromotrice de la pile thermoélectrique de détection du calorimètre, une force électromotrice variant au cours du temps selon la même loi. Un système de compensation approchée, constitué d'un circuit électrique possédant les mêmes constantes de temps que le calorimètre, a donné de bons résultats. Un système de compensation à mémoire, utilisant comme programme de réinjection le thermogramme obtenu lors de la première plongée d'un échantillon, a fourni des résultats moins précis du fait d'une certaine instabilité du suiveur de trait, mais semble néanmoins présenter un intérêt certain.

La sécurité de fonctionnement de cet ensemble, et sa grande précision (15 % sur le 1/100 d'un thermogramme, soit 1,5/1000), en font un instrument de mesure très bien adapté à l'étude des réactions irréversibles mettant en jeu de faibles énergies dans un grand domaine de température.

TROISIEME PARTIE

=====

INTERPRETATION DES RESULTATS

L'étude des caractéristiques physiques et mécaniques de B e O modifiées par bombardement aux neutrons rapides (Cf 1ère partie) montre l'influence très nette de la température d'irradiation. Par exemple, la variation du paramètre cristallin c est deux fois plus grande pour un flux de $6 \cdot 10^{19} \text{ n r cm}^{-2}$ à température inférieure à 100° C que pour une irradiation plus importante ($2,2 \cdot 10^{20} \text{ n r cm}^{-2}$) faite aux environs de 400° C (tableau I). Il en est de même en ce qui concerne la chute des propriétés mécaniques des échantillons : un affaiblissement de 75 % environ est obtenu à 100° C pour $6 \cdot 10^{19} \text{ n r cm}^{-2}$ seulement, mais pour $2,2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ si l'irradiation a lieu vers 400° C . Dans l'ensemble des résultats obtenus, il convient donc de considérer séparément ceux qui concernent les deux échantillons irradiés vers 400° C et ceux qui concernent les autres échantillons, irradiés à une température inférieure à 100° C .

I - Echantillons irradiés à froid ($T < 100^\circ$)

Les mesures relatives aux échantillons irradiés à température inférieure à 100° C sont rassemblées dans la figure 24. Dans cette figure nous n'avons tenu compte que des expériences faites avec le dispositif de compensation approchée, qui sont les plus précises. On constate que l'éventail des points expérimentaux correspondant à un même taux d'irradiation s'ouvre davantage lorsque l'irradiation augmente. Ceci reste valable lorsque l'on considère les écarts relatifs (tableau VI).

TABLEAU VI

Taux d'irradiation n_T	moyenne des mesures	Dispersion	Dispersion
			Relative
0,6 10^{19}	81	± 18 cal/mole	22 %
3. 10^{19}	180	± 55	30 %
4. 10^{19}	209	± 98	47 %

De plus, les écarts entre les mesures portant sur un même lot d'échantillons sont toujours supérieurs aux erreurs expérimentales (15 % environ). Cette dispersion des résultats n'est donc pas due seulement aux erreurs de mesure.

Ceci laisserait supposer soit que les échantillons d'un même lot n'ont pas reçu le même flux intégré soit qu'une partie de l'énergie emmagasinée ait été libérée en pile d'une valeur différente suivant les échantillons. Aucune relation avec la densité n'a pu être mise en évidence.

Dans la figure 24, nous avons tracé la courbe obtenue en prenant les valeurs moyennes des résultats. Pour pouvoir l'interpréter, nous avons essayé d'analyser la répartition des différentes formes possibles de l'énergie restituée.

Nous ferons tout d'abord la distinction entre l'énergie E_D due à l'annihilation des défauts ponctuels et amas de défauts (éventuellement diminuée de l'énergie de dissociation des rassemblements de défauts) et l'énergie élastique E_L due aux relâchements des tensions provoquées par la distorsion du réseau cristallin.

a - Sous l'effet de l'irradiation, le nombre de défauts ponctuels augmente, ainsi que l'énergie E_D . Aux températures relativement élevées où se trouvent les échantillons pendant

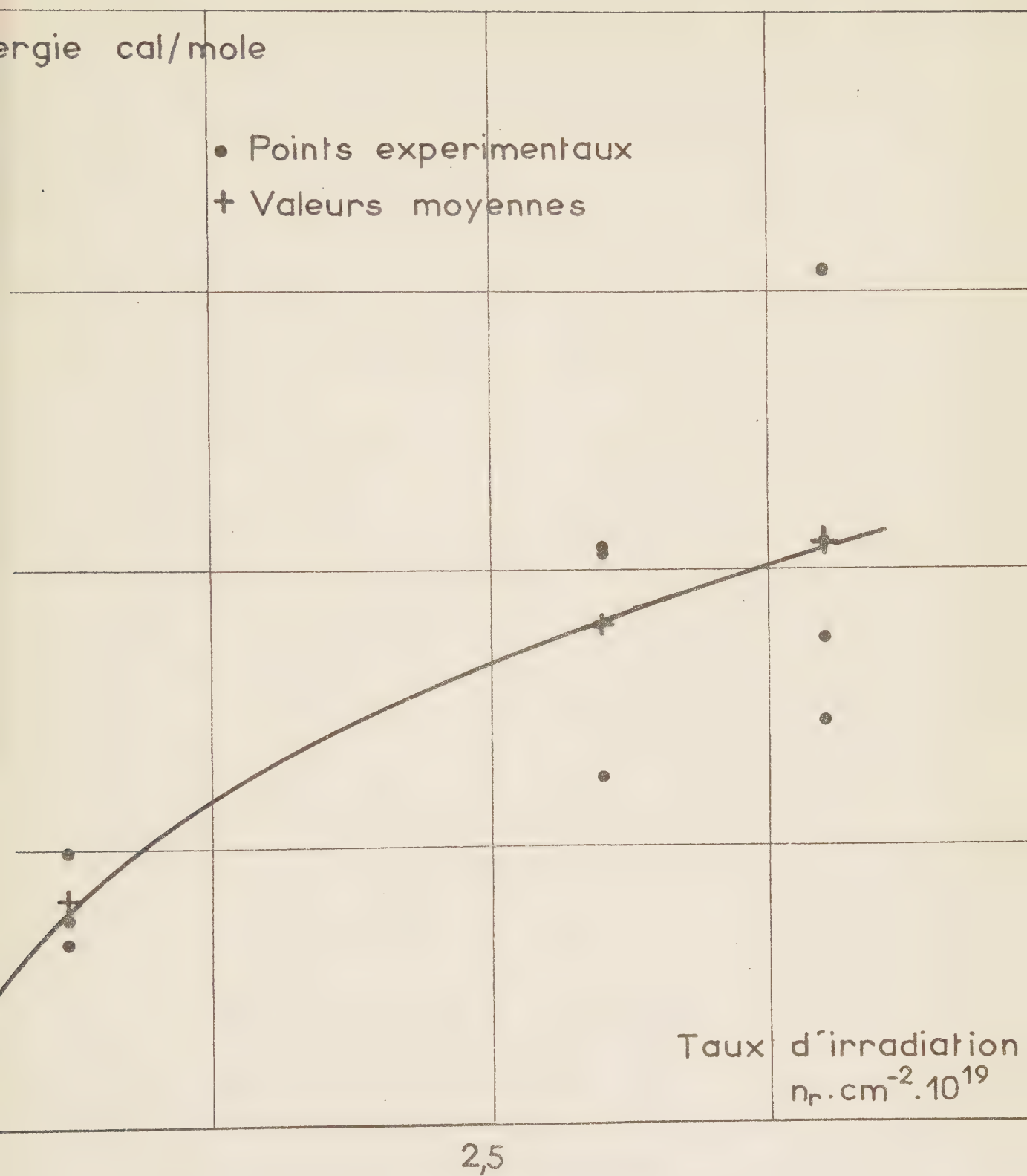


Fig. 24.

l'irradiation (vers 350° K environ) les défauts (interstitiels) doivent diffuser dans le réseau. Ils peuvent se grouper en rassemblement plus étendus (feuillets intercalés entre les plans de base de la structure hexagonale) ou disparaître par recombinaisons. Le nombre de recombinaisons lacune interstitiel croît avec la température, mais aussi avec le nombre de lacunes et le nombre d'interstitiels, donc avec le carré du flux total de neutrons, ce qui doit ralentir la croissance de E_D . Cet effet ne suffirait cependant pas à expliquer le fléchissement de la pente de la courbe 24, Il devrait être plus net encore à 400° C (770° K) et abaisser davantage l'énergie WIGNER à cette température.

b - Le nombre croissant des défauts augmente la distorsion du réseau et les efforts subits par les joints de grains. Ces liaisons se déforment d'abord de manière élastique, et l'énergie E_L s'accroît avec les tensions de déformation. Lorsque le flux total devient plus important, la distorsion s'accroît, des liaisons de plus en plus nombreuses sont déformées au-delà de leur limite d'élasticité et se rompent. A partir de ce moment, deux effets contraires agissent sur E_L : l'énergie fournie aux liaisons intergranulaires augmente toujours mais une partie croissante est absorbée de façon irréversible (énergie de décohésion) et ne sera pas restituée lors de la guérison du réseau cristallin ; il faudra, pour cela, les recuits beaucoup plus longs nécessaires pour restaurer les liaisons détruites.

Cette hypothèse est étayée par les remarques que nous avons faites dans la première partie :

- Des recuits assez brefs à 1200° C peuvent redonner aux paramètres cristallins leurs valeurs primitives.

- Des traitements thermiques prolongés à cette température ne suffisent généralement pas à restaurer la résistance mécanique des échantillons.

Il est donc certain qu'après des plongées d'une durée totale inférieure à une heure, réalisées à 1200° C avec un échantillon irradié, on n'a pratiquement pas restauré, ou très peu, les liaisons détruites.

Par contre, la structure cristalline doit être déjà en grande partie restaurée.

L'allure de la courbe 24 indiquerait donc que la proportion d'énergie de décohésion augmente beaucoup lorsque le flux total de neutrons rapides est supérieur à environ $10^{19} n_r \text{ cm}^{-2}$.

Ceci expliquerait la chute très importante de la résistance mécanique des éprouvettes fortement irradiées à température inférieure à 100° C.

2 - Echantillons irradiés à une température voisine de 400° C

Des deux échantillons fortement irradiés ($2 \cdot 10^{20} n_r \text{ cm}^{-2}$) à la température de 400° C, un seulement, de densité 2,86, a dégagé une énergie WIGNER mesurable. Cette expérience donne la valeur 528 cal/Mole $\pm 30 \%$ (soit environ 21 cal/g ± 6 cal/g) proche de la valeur 18 cal/g ± 12 cal/g trouvée par Melle M. DUPRE, M.M J.ELSTON, L. SICARD (25) et Mme FAUCHER (26), pour des échantillons ayant reçu un flux de $2,2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ vers 400° C.

L'autre échantillon, de densité plus élevée ($d = 2,97$) avait perdu en grande partie sa cohésion et s'effritait énormément, Aucune variation d'énergie, dans la limite des erreurs expérimentales (± 6 cal/g, pour une masse voisine de celle du premier échantillon) n'a pu être décelée. Cela paraît mettre encore en évidence la part importante qu'occupe l'énergie de décohésion dans l'énergie totale emmagasinée par l'oxyde de béryllium fritté soumis à un flux neutronique prolongé.

Il paraîtrait logique que la restauration soit plus importante et l'énergie WIGNER plus faible après irradiation à 400° C qu'à 100° C.

A 400° C il semble effectivement que les défauts disparaissent en plus grand nombre et que leurs rassemblements en feuillets soient moins importants (Car Δc est plus faible) Mais d'autre part, les lacunes peuvent diffuser davantage. Selon M.J. FRIEDEL (38) les lacunes sont les principaux agents du frittage des matériaux, par leur facilité de diffusion à partir des cavités intergranulaires. Leur mobilité plus grande à 400°C et leur nombre accru par l'irradiation leur permettent de consolider les liaisons et d'éviter ainsi des ruptures. Ceci n'empêche pas les tensions d'augmenter, ainsi que l'énergie E_L .

En résumé, à 400° C, l'irradiation dilate encore beaucoup le réseau et provoque des tensions, mais en évitant par la création de défauts ponctuels assez mobiles à cette température la décohésion du matériau

Par suite les tensions peuvent atteindre des valeurs élevées sans entraîner la rupture des liaisons. La cohésion du matériau est donc moins atteinte, et l'énergie élastique intergranulaire est accrue.

Avec les définitions précédentes on aurait le schéma suivant :

E_D plus faible à 400° C qu'à 100° C (disparitions plus nombreuses des défauts ponctuels)

E_L plus grande à 400° qu'à 100° C (diminution moindre de la cohésion)

Ce schéma ne peut évidemment être qu'approximatif, car nous ne connaissons qu'une valeur de l'énergie WIGNER pour la température de 400° C, valeur que l'on peut cependant considérer comme sûre puisqu'elle est confirmée par d'autres expériences. Il serait nécessaire d'avoir au moins un point correspondant à un faible taux d'irradiation, du même ordre que ceux

des échantillons irradiés à basse température, pour qu'une comparaison soit possible.

D'autre part, l'influence des éléments gazeux hétérogènes introduits dans le réseau cristallin par transmutation (Hélium, Tritium), reste à déterminer.

3 - Cinétique de la restitution d'énergie

La méthode balistique ne permet pas de connaître la valeur de l'énergie dégagée en fonction de la température de l'échantillon. Cependant nous pouvons faire quelques remarques, qui conduisent à une connaissance approchée de la façon dont s'effectue la libération d'énergie.

a - Les thermogrammes indiquent la plupart du temps que le phénomène exothermique commence à apparaître environ une minute après le début de l'expérience. D'après l'étude de l'évolution de la température d'une éprouvette que nous avons faite plus haut, la température moyenne atteinte à ce moment par l'échantillon est d'environ 900° C. La libération d'énergie se poursuit ensuite plus rapidement et atteint son maximum après environ 3 minutes, c'est-à-dire entre 1100° C et 1200° C.

b - Dans certains cas cependant, le premier thermogramme est, au début, plus élevé que le suivant (cas par exemple de la figure 16). Cela s'observe surtout avec des échantillons assez fortement irradiés, et pourrait s'expliquer par l'existence des rassemblements de défauts ponctuels. Pour faire disparaître ces défauts, il faut au préalable dissocier les groupements, ce qui nécessite une énergie assez importante. Si au début de l'expérience cette énergie est pendant un certain temps supérieure à l'énergie restituée par la guérison du matériau l'endothermicité de l'échantillon sera pendant ce temps plus élevée que la normale. Cela équivaut à une augmentation momentanée de la capacité calorifique, analogue en beaucoup plus faible, à celle qui a lieu dans le graphite (19).

CONCLUSION DE LA 3ème PARTIE.

Nous avons essayé d'analyser les causes de l'augmentation non linéaire de l'énergie WIGNER de B e O en fonction de l'irradiation. La dispersion très importante des résultats ne permet pas d'effectuer cette analyse avec une grande rigueur. Cependant nous pensons avoir, par des considérations simples, à la fois expliqué l'allure de la courbe 24 (courbe passant par les valeurs moyennes correspondant aux différents taux d'irradiation), et lié certaines formes possibles de l'énergie emmagasinée, aux variations des paramètres cristallins et de la résistance mécanique de l'oxyde de béryllium irradié. Le grand nombre de paramètres (en particulier la densité et la température d'irradiation) dont il faut tenir compte dans le cas d'un matériau fritté comme l'oxyde de béryllium, le prix de revient élevé d'un échantillon irradié, font qu'on ne dispose pas d'un éventail de renseignements suffisant pour établir et vérifier des relations numériques entre les différents effets du bombardement neutronique. Ceci ne nous a donc pas été possible.

Nous n'avons pas non plus déterminé de façon exacte l'allure de la libération de l'énergie WIGNER en fonction de la température. Mais il apparaît certain que ce dégagement d'énergie est extrêmement lent au-dessous de 900°C, et assez rapide entre 1100 et 1200° C. de toutes façons, l'énergie libérable à 1200° C est faible ($20 \text{ cal/g pour } 2 \cdot 10^{20} \text{ nr cm}^{-2}$), comparée par exemple aux énergies WIGNER du diamant et du graphite ($370 \text{ cal/g pour le diamant, la moitié pour le graphite irradiés à } 30^\circ \text{ C par } 1,1 \cdot 10^{20} \text{ nr cm}^{-2}$) (17), et paraît nettement insuffisante pour entraîner une élévation spontanée de la température.

L'énergie libérable au-dessus de 1200° C n'a pas été mesurée. Nous pensons qu'elle peut être relativement importante, mais que vraisemblablement on ne parviendrait pas à la mettre en évidence en employant à plus haute température la méthode balistique. Il est probable en effet, qu'elle correspond à la restauration de la cohésion de l'oxyde, qui exige de nombreuses heures de recuit à 1300° C avant d'être réalisée.

'='='='='='='='=''

CONCLUSION G E N E R A L E

=====

Sous l'influence du bombardement neutronique, des défauts de structure se produisent dans les matériaux introduits dans les réacteurs nucléaires. La présence de ces défauts entraîne de nombreuses modifications des propriétés physiques et mécaniques des échantillons irradiés. En particulier l'énergie interne de ces échantillons est modifiée et présente un accroissement par rapport à sa valeur primitive (Energie WIGNER). Les défauts de structure et l'énergie accumulée pendant l'irradiation peuvent disparaître au cours de traitements thermiques appropriés.

La mesure de l'énergie WIGNER de l'oxyde de Béryllium présente de grandes difficultés du fait de la faible valeur de cette énergie et de la lenteur de sa libération aux températures inférieures à 1000°C . La méthode d'analyse thermique différentielle dynamique, utilisée avec un appareillage présentant pourtant de grandes qualités de sécurité d'emploi, de sensibilité et de tenue à haute température, n'a permis de déceler aucun dégagement d'énergie.

Par contre, une méthode de calorimétrie isotherme, consistant à faire franchir très rapidement à l'échantillon étudié le domaine des températures moyennes pour le porter à des températures (proches de 1200°C) où la guérison du matériau est possible, nous a permis de mettre nettement en évidence l'apparition d'un phénomène exothermique. Ceci a nécessité la mise au point d'un ensemble expérimental présentant une grande précision et fonctionnant avec sécurité. Cependant, les résultats obtenus par cette méthode restent entachés d'une erreur importante. En effet, la présence dans les thermogrammes d'un fond continu représentant la majeure partie de l'aire enregistrée, empêche la mesure correcte de l'aire utile correspondant à l'énergie WIGNER. Grâce à l'élimination du fond continu au moyen d'une

compensation extérieure réalisée de deux façons différentes, nous avons pu mesurer à 15 % près environ des énergies WIGNER d'échantillons d'oxyde de béryllium ayant subi des irradiations de $0,6 \cdot 10^{19}$, $3 \cdot 10^{19}$, et $4 \cdot 10^{19}$ neutrons rapides par cm^2 à des températures inférieure à 100°C .

Dans ces mesures, les résultats correspondant à un même taux d'irradiation présentent une dispersion importante, supérieure aux erreurs expérimentales, et croissant avec l'irradiation. La courbe passant par les valeurs moyennes des mesures portant sur un même lot d'échantillons, ne croît pas linéairement en fonction du taux d'irradiation, mais s'infléchit après une augmentation rapide pour les faibles valeurs. (figure 24). Il semble, d'après les études faites sur les propriétés physiques et mécaniques de l'oxyde de béryllium irradié, que l'énergie mesurée durant la plongée à 1200°C d'un échantillon, soit constituée pour une part importante par l'énergie élastique emmagasinée dans ce matériau fritté par suite des contraintes créées par les variations des paramètres cristallins sous l'influence du bombardement neutronique. Pour les échantillons irradiés à une température inférieure à 100°C une certaine partie de l'énergie WIGNER est absorbée de façon irréversible par le travail de décohésion du matériau et n'est pas susceptible d'être mise en évidence par des plongées rapides à 1200°C .

Un échantillon ayant reçu $2 \cdot 10^{20}$ nr cm^{-2} à 400°C , a, par la méthode balistique sans compensation, donné comme valeur de son énergie WIGNER 21 cal/g à 30 % près, confirmant les valeurs déjà trouvées pour des échantillons irradiés dans des conditions comparables (25) (26). On peut penser qu'à 400°C la part d'énergie WIGNER employée à la décohésion du matériau est moins importante qu'à 100°C , par suite de l'affaiblissement moindre des liaisons intergranulaires, ceci étant en accord avec l'évolution des paramètres cristallins et de la résistance mécanique .

Malgré les nombreuses difficultés rencontrées au cours de ces mesures, nous sommes parvenus au but recherché : la détermination de l'énergie WIGNER emmagasinée dans l'oxyde de béryllium sous l'effet de flux relativement faibles de neutrons rapides. Dans la poursuite de cette recherche nous avons été amené à mettre au point un dispositif et une technique de mesures calorimétriques isothermes à compensation, qui se sont révélées précis et sûrs. Leurs larges possibilités d'application permettent sans doute d'ouvrir aux méthodes calorimétriques le champs des faibles énergies dûes à des phénomènes irréversibles s'étalant dans un grand domaine de température.

 **Complete**
 Prerequisite

 Reference
 Required

 Course
 Not Req.

 **Prerequisite**
 Recommended

 Prerequisite
 Recommended

 Prerequisite
 Recommended

 Prerequisite
 Recommended

 Prerequisite
 Recommended

 **Prerequisite**
 Recommended

 Prerequisite
 Recommended

 Prerequisite
 Recommended

 **Prerequisite**
 Recommended

 Prerequisite
 Recommended

 Prerequisite
 Recommended

 Prerequisite
 Recommended

 Prerequisite
 Recommended

 **Prerequisite**
 Recommended

 Prerequisite
 Recommended

 Prerequisite
 Recommended

 **Prerequisite**
 Recommended

 Prerequisite
 Recommended

BIBLIOGRAPHIE

- (1) WIGNER, J. App. Phys. 1946. 17. 857
- (2) COTTREL A.H., 46th Thomas Hawksley Lecture. 1959
- (3) DAVOINE F. , Thèse LYON 1956.
- (4) NEEL L. Conf. privée LYON 1963
- (5) SEITZ, Disc. Far. Soc. 1949 . 5 ; 271
- (6) HUTINGTON , Phys. Rev. 1954 , 93 , 1414
- (7) KOHN , Phys. Rev. 1954 , 94 , 1409A
- (8) DUGDALE , Defects in cristalline solide p. 246
- (9) SEITZ & KOEHLER, Solid state physics, II, 0305
- (10) BARLETT & DIENES , Phys. Rev. 1953 ; 89 , 848
- (11) DIENES , Phys. Rev. 1952 ; 87 , 866
- (12) TUCKER & SAMPSON. Acta Met. 1954 , 2 , 433
- (13) NEEL L. J. de Physique , 1963 , 7 , 513
- (14) MOSER P. & DAUTREPPE D. , J. de Physique , 1963 , 7, 516
- (15) BLAVITT & COLTMANN. Phys. Rev. 1951. 82. 769
- (16) STEVENS, STURM, SILBSEE. J. App. Phys. 29. 66 . 1958
- (17) CRAWFORD & WITTELS. Radiation stability of nonmetal & ceramics (Conf. de GENEVE 1958)
- (18) PRIMAK, FUCHS & DAY. Phys. Rev. 103. 1184. 1956
- (19) HERPIN A. J. de Physi. 1963. 7. 499
- (20) KOECHLIN. MARTELLY & DUGALL. Actes 1ère Conf. GENEVE 1955 P. 359 T.V. p. 23
- (21) ELSTON J., CAILLAT R. Actes 2ème conf. GENEVE 1958 P 1159 T.III p. 715
- (22) ELSTON J. Nuclear Power 5 n° 48 pl 31 (1960)
- (23) ELSTON J. & LABBE C. J. Nuclear Materials 4 n°2 (1961) p 143
- (24) ELSTON J. LABBE C. NOUGUIER H. SIMBOZEL M. VIème Colloque de Métallurgie p. 167-180
- (25) M. DUPRE. ELSTON J. SICARD L. C.R. Acad. Sc. 1963. 256. p90
- (26) FAUCHER M. Thèse LYON 1963 p. 58
- (27) RICHARD M. Thèse LYON 1963
- (28) CALVET E. C.R. Acad. Sc. 22. 1702 - 1948
- (29) PETIT. J.L. Thèse MARSEILLE 1960

- (30) PETIT J.L. SICARD L. EYRAUD L. C.R. Acad Sc. (1961)
252 p. 1740
 - (31) ROUX A. RICHARD M. EYRAUD L. ELSTON J. C.R. Acad. Sc.
(à paraître)
 - (32) ROUX A. RICHARD M. EYRAUD L. ELSTON J. J. de Chimie -
Physique (à paraître)
 - (33) KELLEY K.K., Bull. US Bur. Mines 1949 n° 476
 - (34) SICARD L. C.R. Acad Sc. (1963) 256 p. 385
 - (35) MAC ADAMS W.H. Transmission de la chaleur (Dunod) p. 513
 - (36) ROCARD. Y. Thermodynamique (Masson) p. 511
 - (37) RICHARD M. & BRUN M. Rev. Mesures (à paraître)
 - (38) FRIEDEL J. J; de Physique (1963) 7. p. 417
-

VU :

Les membres du Jury

MM. Ch. EYRAUD

L. SICARD

L. EYRAUD

J. ELSTON

M. RICHARD

VU

et approuvé :

le Doyen de la Faculté
des Sciences

J. BRACONNIER

VU et accordé le permis d'imprimer

LYON, le 16 Janvier 1964

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

